This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

WIDENER LIBRARY
HX HCQ7 Q

Sci 1285.52

Harvard College Library

FROM

Transferred from
Chemical Laboratory

TRANSFERRED TO
CABOT SCIENCE LIBRARY

SCIENCE CENTER LIBRARY

CHEMISCHES
CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

71. JAHRGANG (5. FOLGE. 4. JAHRGANG) 1900. II.
JULI BIS DEZEMBER.

UNTER MITWIRKUNG DER HERREN

PROF. DR. G. BODLÄNDER IN BRAUNSCHWEIG. — DR. BÖTTGER IN LEIPZIG. — ING.-CHEMIKER P. DAUGE IN RIGA. — DR. DÜSTERBEHN IN HEIDELBERG. — PROF. DR. E. FROMM IN FREIBURG I. B. — DR. HAEFCKE IN CASSEL. — J. HAZARD IN LEIPZIG. — DR. HELLE IN LEIPZIG. — DR. A. HESSE IN LEIPZIG. — DR. O. LUTZ IN RIGA. — DR. MACH IN MARBURG. — DR. MAI IN BERLIN. — DR. F. MUHLERT IN PRAG. — DR. TH. POSNER IN GREIFSWALD. — DR. B. PRAGER IN BERLIN. — PROF. DR. B. PROSKAUER IN BERLIN. — DR. RASSOW IN LEIPZIG. — DR. ROTH IN BRESLAU. — DR. O. RUFF IN BERLIN. — REG.-RAT DR. U. SACHSE in BERLIN. — PROF. DR. M. SIEGFRIED IN LEIPZIG. — DR. v. SODEN IN LEIPZIG. — DR. R. STELZNER IN BERLIN. — DR. WOY IN BRESLAU.

REDIGIERT VON

PROF. DR. RUD. ARENDT.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN-, SACH- UND PATENTREGISTER UND EINER ZEITTAFEL FÜR 1900. II.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
COMMISSIONS-VERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1900.

Seitenzahlen der Hefte.

	Seite		Seite
Nr. 1—	1	Nr. 14—	753
„ 2—	73	„ 15—	801
„ 3—	153	„ 16—	833
„ 4—	233	„ 17—	885
„ 5—	305	„ 18—	933
„ 6—	361	„ 19—	1005
„ 7—	409	„ 20—	1049
„ 8—	465	„ 21—	1097
„ 9—	513	„ 22—	1145
„ 10—	553	„ 23—	1169
„ 11—	617	„ 24—	1193
„ 12—	657	„ 25—	1225
„ 13—	705	„ 26—	1253

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

31-13
5-24

Systematisches Register.

I. Apparate.

Laboratoriumsfilter (Moscheles u. Storch) 1. — Thermokalorimeter (Massol) 1. — Ofen für feste, beliebig zu regulierende Temperaturen (Gautier) 1. — Neue Brücke zur Best. der elektromotorischen Kraft (Morgan) 2. — Fehlerquelle bei d. Verw. von Bürettenschwimmern (Thiele) 2. — Verbindungsstück für Gummischläuche (Braun) 73. — Asbestfilterröhrchen (Lohse u. Thomaschewski) 78. — Apparat zur Ätherdestillation (Ambühl) 78. — Neuer Sublimationsapp. (Riiber) 74. — Aichung v. Geww. (Richards) 74. — Geschwindigkeit d. Verbrennung in der kalorimetrischen Bombe (Thiele) 409. — Entschwärzung d. Emailleschilder auf Reagenzienflaschen (Sebelien) 409. — Schmelzpunktsbest. (Houben) 409. — Neuartige Filter u. deren Darst. (Jolles) 409. — Rückflufskühler nach M. Singer (Peters und Rost) 410. — Abmessen einer wss. Fl. (Bergmann) 513. — Quecksilberluftpumpe (Berlemont u. Jouard) 513. — Thermoregulator (Bolm) 514. — Trockenglas (Schweissinger) 753. — Oxydationswirkung d. Chlorate (Felli) 753. — Laboratoriumsapp. (Streatfeild u. Southerden) 753. — Benutzung v. Schwimmern bei Büretten (Kreitling) 754. — Universalstativ aus Magnalium (Warmbrunn, Quilits u. Co.) 754. — Best. d. Dichte mit d. Mohr'schen Wage (Demichel) 754. — Benutzung v. Schwimmern bei Büretten (Lunge) 755. — Spektrallampen (Beckmann) 801. — Rührer und Elektrodenrührer mit gasdichtem Verschlufs (Löb) 801. — Ersatz d. Wasserbäder u. Sandbäder durch Asbestluftbäder (Boettcher) 802. — Fettextraktionsapp. (Penny) 885. — Modifikation d. Bunsen'schen Wasserluftpumpe (Ittner) 885. — Trockenkasten mit Dampfheizung für konstante Temperatur (Oesinger) 886. — Kompendiöser Hahn mit Quecksilberdichtung (Göckel) 886. — Trockenkasten mit Luftheizung für regelmäfsig verteilte Temperaturen (Oesinger) 887. — Sicherheitspipette mit Ventil (Reinhardt) 1049. — Gasentwickelungsapp. (Koenig) 1049. — Universalaudiometer (Woollatt) 1049. — Ein neues Kohlenkalorimeter (Parr) 1050. — Neue Laboratoriumsapp. (Metzger) 1051. — Trockenschrank mit elektrischer Heizung (Warmbrunn, Quilits u. Co.) 1051. — Ölfiltrierapparat (Haefelin) 1193. — Vakuumsdestillation mit Hempel-Aufsatz (Hirschel) 1193. — Brenneraufsatz zum Erhitzen tief hängender Gefäfse (Burshyn) 1194. — Exsikkator (Dowzard) 1194.

II. Allgemeine und Physikalische Chemie.

Abhängigkeit d. spez. Drehung d. Zuckers von d. Temperatur (Schönrock) 861. — Additivität d. Atomeigenschaften (Meyer) 861. — Genauigkeit von Messungen der Gefrierpunktserniedrigung bei Anw. kleiner Flüssigkeitsmengen (Friedenthal) 861.

— Modifikation d. Zus. fl. Luft während d. Verdampfens (Grousinoff) 410. — Gesetz der korrespondierenden Zustände (Berthelot) 514. — Periodisches System (Howe) 553. — Litteraturindex (Hill) 617.
Eröffnungsfeier (Fischer) 887.

Gase.

Festsetzung der Atomgewichte (Landolt, Ostwald u. Seubert) 805. — Elektrische Kohäsion d. Gase (Bouty) 705. 755. 884. — Die Verbrennung d. Gase (Tanatar) 1169.

Elektrizität.

Elektrolyse v. Natriumchlorid (Wolf) 2. — Theorie d. Bleiakkumulators (Dolezalek) 2. — Lösungstension v. Zink in Äthylalkohol (Jones u. Smith) 3. — Elektrolyse durch semipermeable Membranen (Moritz) 75. — Umkehrbare Elektroden zweiter Art mit gemischten Depolarisatoren (Thiel) 75. — Neue elektrolytische Zellen (Hildburgh) 75. — Best. d. elektrischen Leitfähigkeit (Morgan u. Hildburgh) 76. — Berechnung d. Elektrolyse in Lsgg. mit zwei Elektrolyten (Mac Gregor) 77. — Entladungspotential d. Chlors (Müller) 153. — Verss. mit fl. Luft (Ebert u. Hoffmann) 153. — Unmöglichkeit d. primären Bildg. v. Calciumchlorat auf elektrolytischem Wege (Brochet) 153. 553. — Elektrolyse geschmolzener Salze (Lorenz) 154; (Quincke) 154. — Anodische Sauerstoffentw. bei d. Elektrolyse v. Alkalichloridlsgg. (Foerster u. Sonneborn) 233. — Veranschaulichung d. Wanderung u. Abscheidung d. Ionen (Müller) 233. — Elektromagnetische Drehung d. Polarisationsebene (Forchheimer) 306. — Leitfähigkeit v. Lsgg., die Kaliumchlorid u. Kaliumsulfat enthalten (Barnes) 362. — Chromelement zur Gleichrechnung v. Wechselströmen (Morgan u. Duff) 362. — Potentiale v. Kupferelektroden in Lsgg. analytisch wichtiger Kupferniederschläge (Immerwahr) 410. — Dielektrizitätskonstante u. Oberflächenspannung v. Äther-, Chloroform- u. Alkoholwassergemengen (Hesehus) 410. — Elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lsg. (Tafel) 411. 553. — Umwandlungselemente dritter Art (Cohen) 411. — Oxydationspotentiale (Crotogino) 413. — Einfl. d. Torsion auf d. thermoelektrischen Eigenschaften des Eisens (Tsucuta) 514. — Leitfähigkeit v. Platinmohr, amorphem Kohlenstoff u. Graphit (Streintz) 553. — Galvanisches Element (Jungner) 705. — Elektromotor. Verh. v. Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen (Luther u. Wilson) 705. — Dielektrische Kohäsion (Bouty) 705. 884. — Berichtigung (Immerwahr) 706. — Elektrolyt. Abscheidung v. Metallen aus nichtwss. Lsgg. (Kahlenberg) 755. — Das Westonelement (Barnes) 755. — Theorie d. Rotation v. Elektrolyten durch magnetische Felder (Urbasch) 756. — Verfolgung elektrolyt. Reduktionsprozesse durch Messung d. entweichenden Wasserstoffs (Elbs) 756. — Metastabilität d. Westonkadmiumelements u. dessen Unbrauchbarkeit als Normalelement (Cohen) 802. — Die elektromotorische Wirksamkeit d. normalen Gase (Bose) 833. — Elektrochem. Bezeichnungen (Hollard) 834. — Nachw. der hydrolytischen Dissociation durch elektrische Leitfähigkeit (Salvadori) 888. — Zum elektrolyt. Lösungsdruck (Krüger) 933. — Das Weston'sche Kadmiumelement (Jäger u. Lindeck) 933. — Galvan. Element (Columbus) 1045*. — Isometrische Methode von Oettel (Brochet) 1052. — Elektrolyse ohne Elektroden (v. Heuser) 1052. — Nebenrkk. der Elektrolyse (Brochet) 1052. — Quantitative Vorlesungsverss. über Elektrochemie (Miller u. Kenrick) 1169. — Elektromotorische Kraft u. osmotischer Druck (Lehfeldt) 1169. — Elektrodenpotentiale (Wilsmore) 1170. — Die absoluten Potentiale der Metalle (Ostwald) 1171. — Elektrolyse eisenhaltiger verdünnter Schwefelsäure (Elbs) 1225. — Verh. der Manganosalze an der Anode (Elbs) 1225. — Zersetzungspannung geschmolzener u. fester Elektrolyte (Garrard) 1253. — Vorführung neuer Widerstände (Haber) 1253. — Einfl. v. Nichtelektrolyten auf das Leitvermögen von Elektrolyten (Hantzsch) 1253. — Bedingungen d. chem. Aktivität d. stillen elektrischen Entladung (Berthelot) 1254. — Reaktionsgeschwindigkeit bei elektrolytischen Reduktionen (Goldschmidt) 1255.

Licht.

Eigenschaften d. Becquerelstrahlen (Bose u. Jüttner) 3. — Bedingungen der Beständigkeit d. Rotationsvermögens (Le Bel) 77. — Radioaktives Barium und Polonium (Giesel) 77. — Wrkg. sehr niedriger Temperaturen auf d. Farbe v. Brom u. Jod (Kastle) 154. — Ultraviolette Absorptionsspektren v. Kohlenstoffverbb. mit geschlossener Kette (Hartley u. Dobbie) 154. 515. — Zeitlicher Verlauf der durch das Licht verursachten Veränderungen der Bromsilbergelatine (Englisch) 155. — Absorptionsspektren v. o-Oxycarbanil u. seinen Alkylderivv. (Hartley, Dobbie u. Paliatseas) 155. 515.

— Beobachtungen über Lumineszenzspektren (Muthmann und Baur) 233. — Einw. uran- u. thorhaltiger Mineralien auf eine photographische Platte (Afanassieff) 415. — Theorie d. photograph. Entwickelung (Precht) 617. — Silberkeimwirkung beim Entwickelungsvorgang (Precht u. Streeker) 617. — Phosphoreszenz anorg. chem. Präparate (Goldstein) 756. — Optisch aktive Verbb. (Patterson) 1225. — Acetylenflamme (Nichols) 1226.

Wärme. Thermochemie.

Äthylendiamin (Berthelot) 78. — Thermische Unterss. über Amygdalin, Cholalsäure u. Conicin (Berthelot) 78. — Dihydroxylate (de Forcrand) 78. — Thermochemie d. Milchsäure (Berthelot u. Delépine) 78. — Thermodynamik der Normalelemente (Cohen) 307. 803. — Leitfähigkeit von Ammoniaklagg. (Franklin u. Kraus) 553. — Verbrennungswärme sehr flüchtiger Säuren (Berthelot u. Delépine) 1171. — Thermochem. Moduln (Ponsot) 1171. — Relationen zwischen den fundamentalen thermodynamischen Funktionen (Trevor) 1171. — Verbrennungs- u. Bildungswärme v. Jodverbb. (Berthelot) 1171.

Allgemeine Chemie.

Racemismus (Bradbury) 3. — System W., Phenol u. Salzsäure (Krug u. Cameron) 4. — Stabilität von nicht umkehrbaren Hydrosolen (Hardy) 4. — Zwei Theoreme v. Gibbs (Saurel) 4. — Physikal. Rkk. u. das Massengesetz (Lincoln) 4. — Löslichkeit eines Gemisches v. Salzen mit einem gemeinsamen Ion (Touren) 4. — Chemische Kinetik u. freie Energie (Danneel) 5. — Änderung d. Löslichkeit durch Salze (Rothmund) 5. — Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen optischer Antipoden (Adriani) 6. — Ermittelung d. Umwandlungspunktes monotrop-dimorpher Körper (Schenck) 6. — Niederdrückung d. Gefrierpunktes durch Mischung v. Elektrolyten (Barnes) 7. — Dissociationsgrad u. Dissociationsgleichgewicht stark dissociierter Elektrolyte (Jahn) 78. 933. — Best. d. Dissociation v. zusammengesetzten Lagg. (Mac Gregor) 78. 706. — Einfl. d. Druckes auf d. kritischen Lösungspunkt (Van der Lee) 79. — Wärmeleitungsvermögen d. roten Dämpfe (Magnanino u. Zunino) 80. — Gleichgewichtserscheinungen bei d. Verteilung einer Säure zwischen Ammoniak und schwerlöslichen Metallhydroxyden (Herz) 80. — Die neue Atomgewichtstabelle (Bolm) 80. — Verh. d. Stickstoffdioxyds als Lösungsmittel (Bruni u. Berti) 80. 757. — Destillation v. fl. Luft (Baly) 81. — Absorption v. Stickstoff und von Wasserstoff in wss. Lagg. verschieden dissociierter Stoffe (Braun) 82. — Gleichung d. Fll. (Guye u. Friderich) 156. — Die magnetische Suszeptibilität org. Substanzen d. aromatischen Reihe (Freitag) 156. — Das magnetische Verh. v. Alkoholen (Heinrich) 156. — Gefrierpunktserniedrigung v. W. durch gewisse Säuren und Salze (Chambers u. Frazer) 157. — Chemotropische Bewegung eines Quecksilbertropfens (Bernstein) 157. — Verh. eines Gemenges v. Benzoldampf u. Wasserstoff zu Platin- u. Palladiumschwarz (Lunge und Akunoff) 158. — Isohydrische Lagg. (Bancroft) 234. — Mechanismus d. Gelatinierens in umkehrbaren Kolloidalsystemen (Hardy) 234. — Dampfdruckbeziehungen in Gemischen zweier Fll. (Taylor) 235. 757. — Natur d. kolloidalen Lagg. (Bruni u. Pappadà) 236. — Partialvalenzen im Lichte der Stereochemie (Knoevenagel) 236. — Entwickelung u. Fortpflanzung d. Explosionswelle (Le Chatelier) 236. — Volumänderungen bei chem. Prozessen (Hagemann) 236. — Die räumliche Deutung d. Partialvalenzen (Thiele) 237. — Die Existenz v. Thermalscentren d. Stabilität in Verbb. (Martin) 307. — Beziehung zwischen d. Konst. u. d. Fluoreszenz (Hewitt) 308. — Löslichkeit von hydradierten Mischkrystallen (Stortenbeker) 309. — Tautomere Umwandlungen in Lagg. (Brühl) 309. — Theorie d. Acidität (de Forcrand) 311. — Geschwindigkeit d. Bild. d. Olefine (Brussoff) 415. — Geschwindigkeitskonstanten d. Bild. d. einfachen Äther (Sagrebin) 415. — Affinitätskonstanten von Säuren mit Kohlenstoffsiebenring (Roth) 415. — Einfl. v. chemisch indifferenten Lösungsmitteln auf d. Reaktionsgeschwindigkeiten (Menschutkin) 415. — Teilweise mischbare wss. anorgan. Lagg. (Newth) 515. — Löslichkeit eines Gemisches v. Salzen mit gemeinsamem Ion (Jouren) 515. — Wss. Lagg. v. Chlorammonium u. Lithiumjodid (de Coppet) 515. — Oxydationen mittels freiem Sauerstoff (Ostwald) 516. — Einfl. d. Mediums auf d. Reaktionsgeschwindigkeit (Buchböck) 516. — Verh. d. in Ameisensäure gel. Nitroderivv. (Bruni und Berti) 532. 667. 1171. — Einw. v. Natriumhydroxyd auf Benzaldehyd (Pomeranz) 554. — Umwandlungspunkte d. Mischkrystalle (Roozeboom) 555. — Kolloidale Metallagg. (Stöckl u. Vanino) 555. — Sterochemie d. fünfwertigen Stickstoffs (Wedekind) 555. — Erstarrungspunkte d. Mischkrystalle zweier Stoffe (Roozeboom) 555.

— Wechselwirkung der Ionenladungen (Türin) 618. — Frakt. Fällung v. Neutralsalzen (Findlay) 618. — Hydratation gel. Subst. (Lotmar) 619; (Nernst) 619; (Garrard u. Oppermann) 620. — Eigensch. d. Niederschläge in einem magnet. Feld (Maurain) 657. — Reaktionsvermögen u. Konzentration d. Schwefelsäure (Vaubel) 657. — Verbreiterung explosiver Erscheinungen (Vieille) 658. — Überführungszahl von Schwefelsäuregemischen (Kendrick) 658. — Dissociation in kolloidaler Lsg. (Levi) 658. — Passivität d. Metalle (Hittorf) 659. — Eisen und Stahl vom Standpunkt d. Phasenlehre (Roozeboom) 706. — Verhältnis d. Viskosität von Mischungen verschiedener Salzlsgg. zu ihrem Ionisationszustand (Barnes) 757. — Feste Lsgg. und isomorphe Mischungen (Bruni) 757. — Best. v. Uebergangstemperaturen (Dawson u. Williams) 757. — Feste Lsgg. und isomorphe Mischungen v. Verbb. mit offener Kette (Bruni u. Gorni) 757. — Erscheinungen d. physik. Gleichgew. in Gemischen isomorpher Substanzen (Bruni u. Gorni) 757. — Autoxydation (Haber) 758. — Dampfdruck, spez. Volum und kritische Konstante von Diisopropyl u. Diisobutyl (Young u. Fortey) 803. 1227. — Dampfdruck, spez. Volum u. kritische Konstante v. Normaloktan (Young) 804. 1227. — Beziehungen zwischen Polarisation und Stromdichte in festen und geschm. Salzen (Gockel) 804. — Modell zur Ionenbewegung (Kohlrausch) 804. — Beziehung d. Geschmacks saurer Salze zu ihrem Dissociationsgrad (Kahlenberg) 805. — Die Flockung getrübter Mittel (Spring) 805. — Übt d. Magnetismus einen Einfl. auf d. chem. Rkk.? (Hemptinne) 805. 884. — Die dauernden Änderungen i. d. Thermodynamik (Duhem) 884. — Entropie u. Wärmekapazität (Trevor) 884. — Entropitheorie (Trevor) 884. — Physikal. Zustand unlöslicher Substanzen in Gelatine (de Bruyn) 888. — Löslichkeit d. Erdalkalikarbonate in kohlensäurehaltigem W. (Bodländer) 984. — Beziehungen zwischen Lösungswärme u. Löslichkeit bei Elektrolyten (Van Laar) 984. — Periodische Erscheinungen bei d. Auflsg. d. Chroms in Säuren (Ostwald) 985. 1053. — Zus. d. Oberflächenschichten wss. Lsgg. (v. Zawidski) 986. — Autoxydation (Haber u. Bran) 986. — Salzbildg. in alkoholischer Lsg. (Tanatar u. Klimenko) 987. — Die anorganischen Diastasen (Mouton) 1052. — Anorgan. Lösungs- u. Ionisierungsmittel (Walden) 1053. — Gesetze d. chem. Kinetik homogener Systeme (Wegscheider) 1171. — Diffusion v. Ionen in Luft durch radioaktive Substanzen (Townsend) 1172. — Statische Diffusion v. Gasen u. Fll. in bezug zur Assimilation v. C (Brown u. Escombe) 1172. — Zähigkeit v. Gasen (Rayleigh) 1172. — Gasübersättigungen (Berthelot) 1173. — Feste Lsgg. (Bruni) 1173. — Eine neue Auffassung vom thermischen Drucke (Lewis) 1174. — Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper (Bruner u. Tolloczko) 1174. — Elektrolytischer Lösungsdruck (Lehfeldt) 1175. — Theorie der Explosierungskörper (Sarrau) 1227. — Gefrierpunktserniedrigung für Elektrolyte (Mac Gregor) 1227.

Vorlesungsversuche.

Vorlesungsverss., um Gleichgew. u. Dissociation zu zeigen (Stieglitz) 8. — Umkehrbare chem. Rkk. (Miller u. Kenrick) 88. — Fraktionierte Destillation (Raikow) 519.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Etymologische Unterss. über Namen der chem. Elemente (Diergart) 416.

Krystallographie.

Vergleichende Unters. d. Doppelselenate d. Reihe $R_2M(SeO_4)_2 . 6 H_2O$ (Tutton) 707. 889. — Krystallographische Unters. der Stickstoffmetalle (Rosenbusch) 806.

Metalloide.

Sauerstoff.

Bildung des Ozons (Warburg) 416. — Extraktion d. Sauerstoffs d. Luft durch Lsg. bei niederer Temperatur (Claude) 660. — Spez. Gew. d. Halogene d. Sauerstoffs u. Stickstoffs (Drugman u. Ramsay) 1145. 1227.

Luft.

Zus. d. Luft in d. Vertikale (Hinrichs) 707. — Atmosphärische Kohlensäure (Letts u. Blake) 890.

Schwefel.

Freiwillige Zers. von Thioschwefelsäure (Holleman) 8. — Thionylfluorid (Moissan und Lebeau) 9. — Überschwefelsäure (Lowry u. West) 84. 519. — Einw. von Jodiden u. HJ auf SO_3 (Berg) 158. — Zähigkeit des Schwefels (Malus) 287. — Persulfate (Namias) 806. — Einw. v. Jodiden u. HJ auf SO_3 (Volhard) 807. — — Einw. d. elektrischen Effluviums auf Schwefelperfluorid (Berthelot) 937. — Molekulargröße und Dampfdichte des Schwefels (Bleier u. Kohn) 1054. — Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Thiosulfate (Nabl) 1227.

Selen.

Isomorphismus v. Selen u. Tellur (Norris u. Mommers) 158. — Die allotropischen Formen d. Selens (Saunders) 807. — Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische (v. Zawidzki) 1005.

Tellur.

Tellur (Crane) 9. — Tellurwasserstoff (Ernyei) 1255.

Chlor.

Chlorheptoxyd (Michael u. Conn) 10. — Zers. d. Chlorate (Sodeau) 84. — Eigenschaften d. verflüssigten Chlors (Lange) 417. — Elektrolyse v. konsentr. Hypochloritlsgg. (Brochet) 556. 1052.

Brom.

DD. v. Brom (Perman u. Atkinson) 84. Langsame Einw. v. HBr auf Glas (Berthelot) 938. — Refraktion u. Dispersion d. Broms (Rivière) 1097.

Jod.

Einw. v. Oxydationsmitteln auf alkalische Jodide (Péchard) 159.

Stickstoff.

Ammoniumimidosulfit (Divers u. Ogawa) 10. — Stickstoffjodid (Chattaway u. Orton) 10. — Einw. reduzierender Agenzien u. Luft auf Jodstickstoff (Chattaway u. Stevens) 10. — Bildg. d. Salpetersäure bei d. Verbrennung (Berthelot) 11. 161. 988. — Darst. d. freien Hydroxylamins (Uhlenhuth) 12. — Kystallform d. Verb. v. Nickelsulfat mit Hydroxylamin (Uhlenhuth) 13. — Das fünfwertige Stickstoffatom (Vaubel) 159. — Bildg. von Salpetersäure bei der Verbrennung von H (Berthelot) 161. — Nitrohydroxylaminsäure (Angeli u. Angelis) 362. — Umwandl. v. untersalpetriger Säure in Hydrazin (v. Brackel, Freih.) 418. — Zus. d. Stickstoffjodids (Chattaway) 620. — Einw. von Licht auf Stickstoffjodid (Chattaway u. Orton) 621. — Über die Elektrolyse d. Stickstoffwasserstoffsäure (Peratoner u. Oddo) 660. — Zustand d. salpetrigen Säure in wss. Lagg. (Ssaposhnikow) 708. — Einw. v. Natrammonium u. Kaliumammonium auf einige Metalloide (Hugot) 835. — Reduktion v. Nitraten durch Nitrate, Einw. von Milchsäure (Vanino u. Hauser) 988. — Einw. von alkalischen Hydroxyden auf W und von H_2O_2 auf Jodstickstoff (Chattaway u. Orton) 1055. — Bildg. u. Konst. v. Jodstickstoff (Chattaway u. Orton) 1056. — Einw. von Säuren auf Jodstickstoff (Chattaway und Stevens) 1056. — Jodstickstoff (Ruff) 1255.

Argon.

Ein Gas aus Cyan, anscheinend identisch mit Argon (Phipson) 13.

Helium und Andere.

Verh. d. „Radiums" bei tiefer Temperatur (Behrendsen) 85. — Krypton (Ladenburg u. Krügel) 418.

Phosphor.

Umwandlung v. Phosphor in Arsen (Fittica) 13. — Vermeintliche Umwandlung des Phosphors in Arsen (Winkler) 85. — Der vermeintliche Allotropismus von Phosphorpentabromid (Kastle u. Beatty) 159. — Die niederen Oxyde des Phosphors (Besson) 363. — Umwandlung v. Phosphor in Arsen u. Antimon (Fittica) 363. — Phosphoreszenz d. Phosphorpentoxyds (Ebert u. Hoffmann) 364. — Metaphosphate (v. Knorre) 519. — Darst. v. arsenfreiem Phosphor (Noelting u. Feuerstein) 938. — Vermeintliche Umwandlung v. Phosphor in Arsen (Christomanos) 1146. — Fittica's Umwandlungen (Gyzander) 1146. — Umwandlung v. Phosphor in Antimon (Fittica) 1146. 1256.

Arsen.

Einw. v. Natronlauge auf Arsenpentasulfid (Weinland) 556. — Einw. von H auf Schwefelarsen (Pélabon) 709. 1228. — Arsentrijodid (Dupouy) 836. — App. zur Darstellung von Arsentibromid (Jory) 1005.

Antimon.

Einw. von Wasserstoff auf Schwefelantimon (Pélabon) 13. — Legierungen von Antimon und Zinn (Reinders) 709. — Dissociation des Antimonpentachlorids (Nothomb) 808.

Kohlenstoff.

Wechselwrkg. zwischen O u. CO in Ggw. v. Alkalien (Berthelot) 938.

Bor.

Atomgew. d. Bors (Hinrichs) 288. — Konst. d. Hyperborate (Constam u. Bennett) 1006.

Kiesel.

Ausdehnung d. geschmolzenen Kieselsäure (Le Chatelier) 160. — Widerstand der geschmolzenen Kieselsäure gg. schnelle Temperaturänderungen (Dufour) 238. — Durchdringlichkeit der geschmolzenen Kieselsäure für Wasserstoff (Villard) 238. — Borsiliciumverbb. (Moissan u. Stock) 418. — Neue Siliciumverbb. (Bradley) 890. — Ein Carborundum (Mabery) 1006. — Siliciummetall (Neumann) 1057.

Wasserstoff.

Höhere Wasserstoffsuperoxyde (Bach) 13. 520. 1228. — Grenzen d. Verbrennbarkeit d. Wasserstoffs u. d. C-haltigen Gase durch Kupferoxyd beim Glühen (Gautier) 15. — Lösungswärme d. Wasserstoffsuperoxyds (de Forcrand) 160. — Bach's Wasserstofftetroxyd (Armstrong) 162. — Einfl. v. fein verteiltem Platin auf die Verb. v. H u. O (French) 162. — Wasserstoffhyperoxyd (Brühl) 162.

Metalle.

Allgemeines.

Stickstoffwasserstoff N_3H (Curtius u. Darapsky) 15. — Einw. v. Jod auf Alkalien (Taylor) 86. — Zers. d. Metallchloride (Oechsner de Coninck) 163. — Hydrolyse d. Salze (Carrara u. Vespignani) 660. — Härte d. Metalle (Auerbach) 808. Natur d. Metallammoniumverbb. in wss. Lsgg. (Dawson u. Mac Crae) 1146. 1229. — Veränderung d. chem. Eigenschaften v. Elementen durch Addition sehr geringer Mengen fremder Substanzen (Le Bon) 1146.

Kalium.

Hydrosulfide, Sulfide u. Polysulfide des Kalinms u. Natriums (Bloxam) 86. — Natrium- u. Kaliumamalgame (Guntz u. Férée) 520.

Ammonium.

Einfl. v. Neutralsalzen auf d. Tension d. Ammoniaks aus wss. Lsg. (Gaus) 1057.

Thallium.

Thallium (Meyer) 520. — Isomere Thalliumhalolde (Cushman) 837.

Lithium.

Verb. d. Lithiumbromids mit NH_3 (Bonnefoi) 16. — Lithiumperoxyd (de Forcrand) 17.

Calcium.

Calciumsuperoxydhydrate (de Forcrand) 17. — Calciumdioxyd (de Forcrand) 18. — Löslichkeit v. Tricalciumphosphat in Bodenwasser (Schloesing) 419. — Phosphorsäure in Ggw. gesättigter Lsg. von Calciumdicarbonat (Schloesing) 523.

Barium.

Künstl. radioaktives Barium (Debierne) 557. — Atomgewicht d. radiumhaltigen Bariums (Curie) 661.

Strontium.

Ammoniakalische Erdphosphate (Barthe) 86.

Magnesium.

Ätzverss. an Krystallen v. metallischem Magnesium (Hlawatsch) 18. — Verh. v. Magnesiasalzlsg. bei Ggw. v. kohlensaurem Kalk unter Druck (Röhrig u. Treumann) 419.

Aluminium.

Darst. einiger Aluminiumverbb. (Fonzes-Diacon) 19. — Eigenschaften d. Al u. Darst. v. Phosphorwasserstoff (Matignon) 19. — Unters. v. Aluminium u. Zink nach Lsg. in Salzsäure (Baldy) 238. — Aluminiumhydroxyd (Allen) 621. — Aluminate (Herz) 709. — Bandenspektrum d. Aluminiums (Hemsalech) 86. — Monocalciumaluminate (Dufau) 890. — Einw. v. kaustischen Hydroxyden auf Aluminium (Allen u. Rogers) 1058.

Cer und seltene Metalle.

Die unbekannten Erden in d. rohen Samariumerden (Demarçay) 19. — Cerisulfate (Muthmann u. Stützel) 239. — Doppelnitrate v. Cer u. Thorium (Meyer u. Jacoby) 419. — Thorium (Muthmann u. Baur) 420. — Chemie d. seltenen Erden (Brauner) 524. — Spektrum des Radiums (Demarçay) 524. — Gadolinium (Demarçay) 557. — Ceroxalat (Power)

u. Shedden) 621. — Spektren d. seltenen Erden (Demarçay) 661. — Carbide des Neodyms u. Praseodyms (Moissan) 1059. — Trennung d. Ceriterden aus Monazitsand (Meyer u. Marckwald) 1229.

Chrom.

Chromiake (Pfeiffer) 421. — Ammoniak-Chromosulfat (Laurent) 524. — Elektrolytische Kraft u. optische Konstante d. Chroms (Micheli) 809. — Herst. v. geschmolzenem, regulinischem Chrom (Goldschmidt) 1003*. — Darst. v. Kaliumbicarbonat (Goldschmidt) 1167*.

Eisen.

Einw. v. Natriumthiosulfat auf Eisenoxydul- u. Eisenoxydsalze (Faktor) 20. — Legierungen v. Eisen u. Nickel (Dumas) 20. — Theorie d. Eisen-Kohlenstofflegierungen (Heyn) 163. — Eisenselenide (Fonzes-Diacon) 239. 1230. — Organ. Legg. v. Eisenchlorid (Oechsner de Coninck) 524. — Krystallisation v. Stahl u. Eisen (Parry) 525. — Elektrolytische Abscheidung v. Metallgemischen (Küster) 525. — Ferrojodid (Jackson u. Derby) 559. — Eisen u. Wasserstoff (Heyn) 621. — Einw. alkalischer Sulfide auf Ferrocyankalium (Berthelot) 938. — Eisensilicid (Lebeau) 1059.

Zink.

Zinkselenid u. sein Dimorphismus (Fonzes-Diacon) 21. — Siedepunkt v. Zink u. Kadmium (Berthelot) 661.

Mangan.

Übermangansäure durch Elektrolyse (Morse u. Olsen) 21. — Manganverbb. (Christensen) 164. — Ein krystallinisches Manganselenid u. ein Oxyselenid (Fonzes-Diacon) 165. — Manganjodürhydrate (Kusnezoff) 525.

Kobalt.

Oxydation d. Co- u. Ce-Salze in alkalischer Lsg. (Job) 86. — Verh. d. Kobaltocyankaliums u. d. Chromverbb. gegen Sauerstoffgas (Manchot u. Herzog) 165. — Rhodanoxykobaltiake (Mascetti) 165. — Einw. v. Kaliumpersulfat auf Kobaltsalze (Mawrow) 422. — Physikalische Eigenschaften d. Kobalts u. Nickels (Van Aubel) 810. — Die Formel des Kobaltperoxyds (Bayley) 1006. — Ammoniakalische Arseniate des Kobalts (Ducru) 1097. — Kobaltselenide (Fonzes-Diacon) 1147.

Nickel.

Ein Nickelarsenid (Granger u. Didier) 166. — Nickelsulfatheptahydrat (Dobroserdoff) 525. — Die Selenide d. Nickels (Fonzes-Diacon) 939. — Ammoniakalische Nickelarsenide (Ducru) 1147.

Uran.

Thermische Unterss. über d. Übersäuren (Pissarshewski) 21. — Darst. neuer Uranoxyde (Aloy) 22. — Verbb. d. Uransäure mit schwefliger Säure (Kohlschütter) 22. — Radioaktivität v. Uranium (Crookes) 864. — Uran (Becquerel) 422. — Fluorperuranverbb. (Lordkipanidszé) 525. — Konst. d. Uranylsalze (Ley) 939.

Indium.

Blei.

Polysulfide d. Bleies u. Kupfers (Bodroux) 24. 166. — Einw. v. Natriumthiosulfat auf Bleisalze (Faktor) 239. — Gleichgew. v. Blei u. Zink mit Mischungen ihrer geschmolzenen Chloride (Reinders) 710. — Blei- u. Kadmiumeisencyanide (Miller u. Fisher) 810. — Bildungsweise d. Bleiperoxyds (Kassner) 837. — Selenide u. Chlorselenide d. Bleies (Fonzes-Diacon) 1006. — Radioaktives Blei u. radioaktive seltene Erden (Hofmann u. Strauss) 1230.

Quecksilber.

Einw. v. W. auf Merkurosulfate (Gouy) 24. — Quecksilberchlorsulfid (Bodroux) 24. 166. — Destillation v. Amalgamen (Hulett) 87. — Metallradikale d. Quecksilbers (Berthelot) 87. — Darst. v. Merkuri- u. Merkurojodid (Bodroux) 166. — Dämpfe, welche die beiden Arten des Merkurijodids bilden (Gernez) 365. — Vermeintliche Identität d. roten u. gelben Quecksilberoxyds (Cohen) 365. — Merkurojodid (Power) 526. — Vermeintliche Isomerie d. roten u. gelben Quecksilberoxyds (Ostwald) 622. — Reduktion v. Quecksilberchlorid (Kastle u. Beatty) 662. — Amalgame (Kerp u. Böttger) 710. — Kaliumquecksilberchlorid (Kraus) 810. — Vermeintliche Flüchtigkeit des Kalomels bei 37° (Soave) 1147. — Einw. von Natriumhyposulfit auf Sublimat (Archetti) 1148.

Silber.

Das sogen. elektrolytische Silbersuperoxyd (Sulc) 422. — Schwefligsaure Alkalidoppelsalze v. Ag und Cu (Rosenheim u. Steinhäuser) 713. — Doppelverbb. v. Ammoniumthiosulfat mit Silber- und Kupferhalogenüren (Rosenheim u. Steinhäuser) 715. — Komplexe Silbersalze (Hellwig) 715. — Peroxysulfat u. Per-

oxyacetat d. Silbers (Mulder) 836. — Einw. v. Chlor auf metallisches Silber (v. Cordier) 1006.

Kupfer.

Kupfercarbonat (Gröger) 87. — Zers. v. Hydroxyamidosulfaten durch Kupfersulfat (Divers u. Haga) 365. 662. — Löslichkeit d. Kupferchlorids in organ. Lösungsmitteln (Oechsner de Coninck) 365. — Einw. v. Kupferzinklegierung auf Salpetersäure (Gladstone) 526.

Wismut.

Wismutkobaltcyanid (Mathews) 88. — Wismutphosphate (Montemartini und Egidi) 1256.

Kadmium.

Kadmiumjodidtrihydrat (Dobroserdoff) 526.

Molybdän.

Permanganmolybdate (Friedheim u. Samelson) 88. — Darst. v. blauem Molybdänoxyd u. metallischem Molybdän (Rogers u. Mitchell) 366. — Blaues Molybdänoxyd (Guichard) 662. 663.

Wolfram.

Reduktion v. Wolframsäureanhydrid (Delépine) 527. 810.

Titan.

Halogenverbb. d. Kohlenstoffgruppe (v. Kowalevsky) 716. — Messungen d. Alaune d. Titansesquioxyds (Bartalini) 810.

Vanad.

Silicovanadinmolybdate (Friedheim und Castendyck) 90.

Gold.

Zers. einiger Perchloride (Oechsner de Coninck) 91. — Goldnatriumchlorid (Kebler) 423. — Gold (Ditte) 423. — Ägyptisches Gold (Berthelot) 717. 939. — Diffusion v. Gold in festem Blei bei gewöhnlicher Temperatur (Roberts-Austen) 1148. — Legierungen d. Gold-Kupferreihen (Roberts-Austen u. Rose) 1148.

Platin.

Konst. d. Platinbasen (Joergensen) 166. — Pentachlorplatinsäure (Miolati u. Bellucci) 623. 717. — Platin (Hall) 717. — Platintetrabromid (Miolati u. Bellucci) 810.

Osmium.

Osmium (Rosenheim) 527. — Reduktion d. Nitrosoverbb. d. Rutheniums u. Osmiums (Brizard) 1149.

Ruthenium.

Ruthen (Antony u. Lucchesi) 663.

Rhodium.

Verh. d. Rhodiums in Edelmetalllegierungen (Rössler) 717.

Legierungen.

Gegenseitige Verbb. d. Metalle (Kurnakow) 24.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Alkylierung mittels trockenen Silberoxyds u. Alkyljodide (Lander) 167. — Synthese v. organ. Substanzen auf elektrischem Wege (Dony-Hénault) 719. — Nomenklatur d. Superoxyde u. die Superoxyde d. Aldehyde (Baeyer u. Villiger) 939. — Einw. d. Permanganats auf Wasserstoffsuperoxyd u. auf d. Caro'sche Säure (Baeyer u. Villiger) 940. — Analogie v. O, N u. C in analoger Bindung (Erlenmeyer jr.) 1060. — Chem. Lichtwrkgg. (Ciamician u. Silber) 1098.

Kystallographie.

Optische Eigenschaften des Guajakols. (Samoilow) 25. — Krystallographische Unterss. einiger organ. Verbb. (Zemiatschensky) 25; (Popoff) 25. — Krystallform d. Desoxalsäureesters (Milch) 25. — Linksasparagin (Popoff) 25. — Bromhexahydro-m-toluyls. (Wernadsky) 25. — Weinsaures Antimonylbarium (Mamontow) 25. — Krystallographische Unters. neuer org. Verbb. (Boeris) 26. — Krystallform d. Strontiumformiats (Alexat) 26. — Krystallform organ. Verbb. (Scacchi)

26. — Krystallographische Unterss. org. Verbb. (Scacchi) 26. — Krystallform d. Tetracetylhydrazids(Ferro)27.—Krystallform d. Methylendiantipyrinchlorhydrats (Ferro)27. — Krystallform einiger Derivv. d. Imidotriazolins (Ferro) 27. — Krystallform der Chloroplatinats d. Methyläthyl-α-propionyltetins (Billows)28. — Krystallform d. Histidindichlorids (Schwantke) 465. — Krystallform d Tolans (Boeris) 527. — Krystallograph.-optische Unterss. (Täuber) 758. — Krystallographische Unterss. organ. Verbb. (Stuber) 759. — Krystallographische Unterss. organ. Körper (Monke) 760; (Bruhns) 760.

I. Aliphatische Verbindungen.

Allgemeines.

Konfiguration d. fetten gesättigten Verbb. (Petrenko-Kritschenko) 28. — Aliphatische Verbb. (Krafft) 664. — Konfiguration d. fetten Verbb. (Petrenko-Kritschenko) 1256.

Kohlenwasserstoffe.

Methode zur Darst. gechlorter, bromierter u. chlorobromierter Kohlenwasserstoffe (Mouneyrat) 720. — Explosierungsgemenge aus Luft u. Kohlenwasserstoffdämpfen (Meunier) 1060.

Die quaternären Paraffine (Markownikoff) 311. — Verflüssigung v. Gasgemischen (Caubet) 465. — Zers. d. Jodoforms (Schuyten) 1007. — Methazonsäure und Bildg. v. Isoxazolen (Dunstan u. Goulding) 1195.

Kohlenwasserstoff C_6H_{10} (Ljubarski) 29. — Hydrogenation d. Äthylens (Sabatier u. Senderens) 240. — Nitrotrijodäthylen u. Dinitrodijodäthylen (Biltz u. Kedesdy) 403. — Schnelligkeit d. Reaktion von Brom mit Trimethylen (Gustavson) 465. — Einw. v. Metallen auf Acetylen und Äthylen (Sabatier u. Senderens) 465. — Kohlenwasserstoffe im Texas-Petroleum (Mabery u. Buck) 761. — Das anormale Verh. der Polyhaloidverbb. zu alkoholischer Kalilauge (Kondakow) 1061. — Die geometrisch-isomeren Dimethyläthylene, ihre Bromderivv. u. β-gebromte Monocarbonsäuren (Wislicenus) 1257. — Derivv. d. Pseudobutylendibromürs und Bromwasserstoffcrotonylens (Wislicenus u. Schmidt) 1257. — Darst. d. geometrisch-isomeren symmetrischen Dimethyläthylene aus d. Tiglinsäure u. Angelicasäure (Talbot u. Henze) 1259. — Die geometrisch-isomeren α-Methyl-β-bromcrotonsäuren (Henze) 1259.

Addition v. unterchloriger u. unterbromiger Säure an Acetylen (Wittorf) 29. — Einw. v. $AlCl_3$ auf Acetylen (Baud) 30. — Explosion eines Acetylenbehälters. (Gigli) 30. — Hydrogenation d. Acetylens in Ggw. v. Kupfer (Sabatier u. Senderens) 167. — Einw. v. Acetylen auf Kupferchlorür (Chavastelon) 168. — Hydrogenation d. Acetylens (Sabatier u. Senderens) 168. — Verbb. d. Acetylens mit Cu_2Cl_2 u. KCl (Chavastelon) 240. — Bildung der Verbb. $C^2H^2(Cu^2Cl^2)^2KCl$, $C^2H^2[(Cu^2Cl^2)^2KCl]^2$ (Chavastelon) 312. — Hydrogenation d. Acetylens und Äthylens (Sabatier u. Senderens) 312. — Einw. v. H_2O_2 auf ungesätt. Kohlenwasserstoffe (Cross, Bevan u. Heiberg) 424. — Einw. v. Ni auf Acetylen (Sabatier u. Senderens) 528. — Verh. d. Acetylens gegen Oxydationsmittel (Baschieri) 528. — Explosionsprodd. d. Acetylens (Mixter) 1007. — Verbrennung v. Acetylen in sauerstoffreicher Luft (Bourgerel) 1008. — Einw. v. Formaldehydlösung auf Calciumcarbid (Vanino) 1150.

Alkohole.

Elektrolytische Oxydation fetter Alkohole (Elbs u. Brunner) 240. — Acidität der Alkohole (de Forcrand) 241. — Einw. v. Salpetrigsäureestern auf Alkohole u. Ketone (Kissel) 721. — Vork. v. Zink in gewissen Alkoholen (Roman u. Delluc) 1008.

Rk. zwischen Äthylalkohol u. HCl (Price) 1195.

Konst. v. Cyanwasserstoff (Wade) 366. — Aminoalkohole (Henry) 1008. — Aminopropanol-(2,1) und Aminobutanol-(2,3) (Strauß) 1098.

Fünfatomiger Alkohol aus Methyldiallylcarbinol (Maximowitsch) 1261.

Einw. von Allylalkohol auf Kaliumplatochlorid (Biilmann) 424. — Verbb. von Äthylen und Allylalkohol mit Merkurisalzen (Hofmann u. Sand) 941.

Das Monojodhydrin d. Glykols (Charon u. Paix-Séailles) 31. — Das Isodialdan (Tetraldan) v. Würtz (de Bruyn u. Bijl) 838.

Einw. v. Schwefelsäure auf Dimethylpropandiol (Fischer u. Winter) 31.

Einw. von Kalilauge auf Epichlorhydrin (Zunino) 32. — Zersetzungsprodd. eines Dijodhydrins d. Glycerins (Charon und Paix-Séailles) 169. — Einw. v. Methylenchlorhydrin a. aromatische Amine (Grassi u. Schiavo-Leni) 761.

Darst. d. Lecithins (Bergell) 891.

Partielle Synthese d. l. Erythrits (Maquenne) 32. 425. — Oxydation d. Erythrits (Bertrand) 32. 762. — Hydrogenation der Erythrulose u. Darst. eines neuen Erythrits (Bertrand) 33.

Äther und Mineralsäureester.

Phosphorsäureäther (Cavalier u. Prost) 762. — Ders. d. Salpetersäureäther u. d. Nitroglycerins (Berthelot) 891. 1151. — Einw. v. Wärme auf Äthylschwefelsäure (Ramsay u. Rudorf) 1196.

Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen der Alkohole.

Einw. v. Äthylmerkaptan auf einige zweiatomige Ketone (Llaguet) 169.

Asymmetrische optisch-aktive Schwefelverbb. (Pope u. Peachey) 623. 1196.

Stickstoffverbindungen der Alkyle.

Einw. v. Zinkalkylen auf Salpetrigsäureester u. Nitroparaffine (Bevad) 724. 942. — Reduktion d. Nitrocellulosen (Vignon) 891. — Direkte Nitration in d. Fettreihe (Bouveault u. Wahl) 1099.

Einw. v. Silberoxyd auf Bromamine (Kishner) 725. — Synthese d. 1,3-Diaminopropans u. 1,6 Diaminohexans (Curtius u. Clemm) 1062. — Synthese d. 1,8-Diaminooktans aus d. Azid d. Sebacinsäure (Steller) 1064. — Synthese d. 1,2,3-Triaminopropans aus Tricarballylsäure (Curtius u. Hesse) 1066. — Die organ. Basen d. russischen Erdöls (Chlopin) 1100.

P-, As-, Sb- etc. Verbindungen der Alkyle und Metallorganische.

Die arsenikhaltigen Gase der Tapeten (Biginelli) 1067. 1100.

Metallorgan. Verbb. d. Mg (Grignard) 33. — Racemisation optisch-aktiver Zinnverbb. (Pope u. Peachey) 34. — Einw. v. Allylalkohol u. Äthylen auf Merkurisalze (Biilmann) 170. — Darst. v. Zinkäthyl (Lachman) 560. — Platinkohlenstoffverbb. (Prandtl u. Hofmann) 1196. — Molekulargewicht v. Aluminiumverbb. (Kohler) 1261.

Aldehyde.

Unterschied zwischen d. Ketonen u. Aldehyden (Öchsner de Coninck u. Servant) 35. — Acetale d. einwertigen Alkohole (Delépine) 1150.

Verbb. v. Bromal mit Formaldehyd (Pinner) 35.

Acetat d. Bromals (Gabutti) 811. — Kondensation v. Acetaldehyd mit Propionaldehyd (Schmalzhofer) 1009. — Siedepunkt v. Chloral- u. Wassergemischen (Christensen) 1150. — Acetale mehrwertiger Alkohole (Delépine) 1261.

Nitromalonsäurealdehyd (Hill) 560; (Soch u. Oenslager) 560. — Halbaldehyd d. Malonsäure (Wohl u. Emmerich) 947. — Einw. von Furfuraldehyd auf Caro's Reagens (Cross, Bevan u. Briggs) 947. 1196. — Derivate v. α-Nitro-β-dinitropropionaldehyde (Torrey jr. u. Black) 1262.

Abbau v. Glykolaldehyd (Fenton) 312.

Glycerinaldehyd (Wohl u. Neuberg) 1197.

Ketone.

Synthese v. Ketonen (Wedekind) 561.

Einw. von Ammoniumcyanid auf Aceton (Gulewitsch) 318. — Erstarrung d. Acetons (Formenti) 811.

Umwandlung der Ketone in α-Diketone (Ponzio) 624. — Methylnonylketon (Carette) 839.

Oxydation v. Oximen ungesättigter Verbb. (Harries) 366.

Cyklische β-Diketone (Leser) 35. — Dimethyldiacetylaceton, Tetramethylpyron und Orcinderivate vom Diacetylaceton (Collie u. Steele) 313. 624. — α-Diketone (Ponzio) 624. — Elektrosynthese v. Diketonen u. Ketonen (Hofer) 1009. — Spaltung d. Ketone mit Acetylenfunktion durch Alkalien (Moureu u. Delange) 1262.

Allylaceton (Braun u. Stechele) 36.

Säuren.

Elektrolyse d. Alkalisalze d. organ. Säuren 171.

Gemischte Anhydride der Ameisensäure (Béhal) 313. 1009. — Neue Hydroxylaminabkömmlinge der Ameisensäure (Schroeder u. Peschkes) 367.

Einw. v. Brom auf Phenylsulfonessigsäure u. α-Phenylsulfonpropionsäure (Ramberg) 726.

Synthese der α-Methyl-β-benzoylpropionsäure (Klobb) 172.

Methyläther u. Amide d. Rechtsvaleriansäure (Taverne) 36.

Oxydation einiger höherer ungesättigter Fettsäuren durch Schwefelsäuren und Ammoniumpersulfat (Albitzky) 1101.

Die β-Phenyl- u. β-Benzyl-α-alkyloxy-α-cyanakrylsäureester 173. — Wasserfreie Akrylsäure (Biilmann) 173. — Haloidoxysäuren (Melikoff) 425. 726. — Nitroderivate des Dimethylakrylsäureäthyläthers (Bouveault u. Wahl) 1263.

γ-Chlorocrotonsäure (Lespieau) 37. — Crotonsäureäther mit Oxalsäureäther (Lapworth) 173.

Reduktion der Ölsäure zu Stearinsäure (Freundlich u. Rosauer) 315.

Einw. v. Bromwasserstoff auf Ricinolsäure (Kasanski) 37.

Sorbinsäure (Doebner) 426.

Glykolsäure u. Glyoxylsäure (Boettinger) 528.

Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure (Ta-

lanseff) 1264. — β-Methyläthyläthylenmilchsäure und β-Methyläthylakrylsäure (Pokrowsky) 1264.
Äthyloxalsäureanhydrid (Bouveault) 174. — Osmyloxalate (Wintrebert) 466. — Palladooxalsäure (Loiseleur) 466. — Zweibasische Fettsäuren (Perdrix) 664. — Oxalate (Wyrouboff) 889. — Krystallform einiger Alkalioxalate (Wyrouboff) 843.
Einw. von salpetriger Säure auf Anilidomalonsäureester (Curtius) 174. — Einw. v. Jod auf d. Malonsäure in Pyridinlsg. (Ortoleva) 815. — Einw. v. Brom und Schwefelkohlenstoff auf Natriummethylverbb. (Wenzel) 426.
Umlagerung gefärbter, ungesättigter Dicarbonsäuren (Stobbe) 561. — Einw. v. Ammoniak u. Aminbasen auf Halogenbernsteinsäuren (Lutz) 1009. — Alkylsubstituierte Bernsteinsäuren (Bone und Sprankling) 1200.
Kondensation v. α-Bromisobuttersäure mit Äthylestermalonsäure- u. Cyanessigsäureester (Lawrence) 868. — Einw. v. Zn auf ein Gemenge v. Bromisobuttersäureester u. Ameisensäureester (Michailenko u. Javorsky) 529.
Methylisoamylbernsteinsäure (Lawrence) 870.
α-α-β-Trimethyl β-oxyadipinsäure (Blaise) 175. — Oxydation d. cyklischen Verbb. u. α-Methyladipinsäure (Markownikoff) 315.
Verh. zweibasischer β-Oxysäuren beim Kochen mit Natronlauge (Fichter und Dreyfus) 37. — α-β-Dimethylglutolaktonsäure (Blaise) 242. — Neue Synthese d. α-α-Dimethylglutakonsäure (Conrad) 316.
Synthese d. α-α-Dimethyl-γ-cyantricarballylsäureester u. d. α-α-Dimethyltricarballylsäure (Haller u. Blanc) 316.
Mono- u. Diacetyl- u. Phenacetyldiäthyltartrate (Mac Crae u. Patterson) 870. 762. — Pyrogenes Prod. d. Weinsäure 1067. — Isopyrotritarsäure (Simon) 1068.
Kondensation d. Ketipinsäureester mit d. o-Diaminen (Thomas-Mamert u. Weil) 175. — Einw. v. HCy auf Ketipinsäureester (Thomas-Mamert u. Weil) 175.
Phtalidtricarbonsäure u. Phtalididcarbonsäure (Doebner) 777. — Glyoxylsäure (Doebner) 777.
Stereochemie d. Stickstoffs (Simon) 1150.
α-α$_1$-β-β-Tetramethylglutarsäuren (Thorpe u. Young) 38. 466. — Natriumcyanessigäther und Methylnatriumcyanessigäther 38. 466. — β-Isopropylglutarsäure und cis- u. trans-Methylisopropylglutarsäuren (Howles, Thorpe u. Udall) 39. 467. — Alkylthiosulfonierte Acetessigester (Troeger u. Ewers) 178. — Sythese d. höheren Homologen des Acetessigesters u. des Acetylacetons (Bouveault) 317. — Verh. v. Phenylisocyanat gegen Acetessigester (Dieckmann) 317. — Acetessigesterkondensation (Dieckmann) 892.
Einw. v. Chlorcyan auf Acetondicarbonsäureäthylester (Deröme) 40.
Dehydracetsäure (Collie) 318. 625.
Verbb. d. Glykuronsäurelaktons (Giemsa) 1200.

N-haltige Derivate der Säuren. Amide, Imide, Nitrile, Amidosäuren, Hydrazide etc.

Darst. u. Umwandlungen d. Isophenosafranins (Kehrmann u. Kramer) 1246.
Mesoxamidoxim (Whiteley) 318. 625. — Einw. v. Äthoxymethylenacetessigester auf Cyanacetamid (Errera) 1200. — Kondensation d. Cyanacetamids mit Chloroform (Errera) 1201. — Wrkg. d. Halogene auf Natriumcyanessigester (Errera und Perciabosco) 1202.
Hexonbasen (Henderson) 179. — Arginin (Schulze) 179. — Ein neues Derivat d. Glykokolls (Balbiano u. Trasciatti) 893. — Hippursäure (Jolles) 1264.
Krystallographische und optische Eigenschaften d. α-Acetamidopropionsäure (de Jong) 811.
Krystallform d. δ-Amidovaleriansäuregoldchlorids (Busz) 1014.
Spaltung racemisch. Aminosäuren (Fischer) 843; (Fischer u. Mouneyrat) 844.
Säureamide (Meyer) 562.
Reduktion v. Succinimiden zu Pyrrolidonen (Tafel u. Stern) 426.
Benzoylverbb. d. bei d. Spaltung d. Eiweißkörper entstehenden Amidosäuren (Schultze) 468.

Kohlehydrate.

Einw. v. H_2O_2 auf Kohlehydrate (Morrell u. Crafts) 947. 1202.
Harnpentose (Neuberg) 428.
Verwandl. der Gutonsäure in Xylose und Galaktose (Fischer und Ruff) 429. — Nachw. anderer Zucker als Xylose, Dextrose in d. Prodd. d. Hydrolyse v. Holz (Storer) 1068.
Derivate des Traubenzuckers (Königs u. Knorr) 179. — Ggw. v. Dextrose und Lävulose in d. Blättern d. Rübe (Lindet) 179. — Neue Derivate aus d. Klasse d. Zuckerarten (Van Ekenstein u. de Bruyn) 845. — Natur der inaktiven Sorbose (Adriani) 846.
Abbau v. d-Galaktose u. von Milchzucker (Ruff u. Ollendorff) 242.
Fabrikation v. Caramel (Salamon u. Goldie) 40. — Optisch-aktive Substanzen d. Dessauer Melasseschlempe (Schukow) 948.

— Verbb. u. Eigenschaften d. Trehalose (Schukow) 948. — Einfl. d. Temperatur auf die spez. Drehung der Saccharose (Wiechmann) 1151. — Ggw. v. Saccharose u. Gentianose in d. frischen Enzianwurzel (Bourquelot u. Hérissey) 1264.
Quellungs- und Benetzungserscheinungen (Rodewald) 180. — Natürl. u. künstl. Stärkekörner (Rodewald u. Kattein) 180. — Spez. Wärme d. Weizenstärke (Rodewald u. Kattein) 180.
Dextrine d. Saccharifikation (Petit) 666. — Erhöhung der Löslichkeit von Dextrin (Liesegang) 799*.
Kohlehydrate d. Carageheenmooses (Šebor) 846. — Welche Rolle spielt die Humussäure in d. Natur (Bornträger) 1202.
Oxycellulosen (Nastukoff) 430. — Die Nitrocellulosen (Vignon) 811. — Die Oxycellulosen d. Baumwolle, des Leins, des Hanfs u. der Ramie (Vignon) 948. — Acetylderivat d. Cellulose u. Oxycellulose (Vignon u. Gerin) 1069. — Cellulose (Vignon) 1151.

Derivate der Kohlensäure.

Methylisoharnstoff (Stieglitz u. Mac Kee) 40. — Carbamidimidoester (Wheeler u. Sanders) 530. — Oxydation d. Hippursäure zu Harnstoff (Jolles) 1101.
Molekularumlagerung v. disubstituierten Thioncarbaminsäureestern (Wheeler u. Dustin) 1264.
Einw. von Chloressigsäure u. Chloraceton auf Thiocarbanilide (v. Walther u. Stens) 430. — Isomere Acetylharnstoffe der Naphtalinreihe (Hugershoff u. König) 1202. — Verh. d. isomeren Acetylthioharnstoffe (Hugershoff u. König) 1203.
Cyanselenverbb. (Muthmann u. Schroeder) 181. — Fraktion. Neutralisationswärme der Carbonylferrocyanwasserstoffsäure (Müller) 319. — Eisenpentacyanverbb. (Hofmann) 557. — Explosivität eines Gemenges v. Kaliumcyanid und -nitrit (Van Geuns) 847. — Ferrocyanwasserstoffsäure (Browning) 1151. 1203. — Konst. d. Nitroprussidverbb. (Miolati) 1267.
Isomerie d. Sulfocyanderivate (Berthelot) 182. — Rhodanessigsäuren (Frerichs u. Beckurts) 182. — Neue Bildungsweise von Kanarin (Pawlewski) 1267.

Harnsäure und Derivate.

Methylviolursäure und Methyldilitursäure (Andreasch) 41.
Zus. d. isopurpursauren Salze (Borsche) 1204.
Verh. u. Rkk. d. Harnsäure u. ihrer Salze in Lsgg. (His jr. u. Paul) 42. — Harnsäurereihe (Berthelot) 182. — Konst. d. Isopurpursäure (Nietzki u. Petri) 182. — Aromatische Derivate der Harnsäure (Fischer) 182. — Harnsäuresalze (Tunnicliffe u. Rosenheim) 626. — Der synthetische Aufbau d. Harnsäure, d. Xanthins, Theobromins, Theophyllins und Caffeïns (Traube) 1204.
Eine quantit. Reaktion bei d. Ureïden u. Purinderivat (Jolles) 431. — Purinbasen (Jolles) 667. — Konst. des Thymins (Steudel) 1152.

II. Carbocyklische Verbindungen.

Neue Arzneimittel (Einhorn) 184. 244. — Glykokollverbb. d. Ester aromatischer Amido- u. Amidooxysäuren (Einhorn u. Oppenheimer) 244. — Friedel-Crafts'sche Rk. (Kronberg) 188. — Atomwanderung (Auwers) 319. — Dampfspannung einiger Benzolkörper (Woringer) 531.

Tri-, Tetra-, Penta-, Heptamethylen.

Einw. v. Zinkstaub auf Trimethylenbromid (Wolkow u. Menschutkin) 42. — Neue Reihe v. Pentamethylenderivv. (Perkin jr., Thorpe u. Walker) 319. — Einw. d. Broms auf Dimethyl-1,1-trimethylen (Gustavson) 1069. — Einw. d. Broms auf Trimethylen (Gustavson) 1267.
Hexamethylentetramin (Locquin) 667.

Einkernige aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

Kohlenwasserstoffe.

Jodierung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe (Edinger u. Goldberg) 1101. — Bromierung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe (Edinger und Goldberg) 1102.
Das Ringsystem d. Benzols (Kauffmann) 246. — Einw. wss. Natronlauge auf Nitropbenzol (Bamberger) 321. — Beziehung zwischen Azoxy- u. Diazobenzol (Bamberger) 323. — Benzol-o-disulfonsäure (Armstrong u. Napper) 870. — Gleichzeitige Bildg. isomerer Substitutionsprodd. d. Benzols (Holleman) 847. — Einw. v. kons. Salpetersäure auf Brombenzol (Bandrowski) 848.
Fluorderivate d. Toluols (Swarts) 667. — Nitrierung d. m-Chlortoluols (Reverdin u. Crépieux) 949. 1207. — Elektrolytische Oxydation d. Toluols (Merzbacher u. Smith) 1268.
Normale Butyltoluole (Niemczycki) 468.
Derivate des Blutylxylols (Baur-Thurgau) 893.

N-haltige Derivate der KW-stoffe: Nitro-, Nitroso-, Amido-, Azo- und Hydrazinverbindungen.

Nitration d. Nitrobenzols (Holleman u. de Bruyn) 43. — Elektrolytische Reduktionen (Löb) 848. — Elektrochem. Reduktion aromatischer Mononitrokörper (Elbs) 849. — Anw. d. reduzierenden Wrkg. hydroschwefliger Säure (Goldberger) 1014.

Rk. d. Nitrosoderivate (Angeli u. Angelico) 563.

Orthosubstituierte Stickstoffchloride und -bromide (Chattaway u. Orton) 44. 469. — Einw. v. Bromcyan auf tertiäre Amine (v. Braun) 44. 950. — Einw. v. Cyan auf aromatische Amine (Meyer) 188. — Einw. v. Natriumsalzen auf d. Amide (Wheeler) 190. — Phenyldiimid (Vaubel) 191. — Phenylacetylchloramin (Armstrong) 871. 626. — Phosphorylierung d. aromat. Aminbasen (Autenrieth u. Rudolph) 431. — Phosphorylierung d. Phenylmerkaptane (Autenrieth u. Hildebrand) 432. — Einw. v. Phosphorsulfochlorid auf aromat. Amine (Autenrieth u. Rudolph) 432. — Einw. v. Diazobenzolchlorid auf alkalische Hitrosophenollösungen (Borsche) 626. — Amidogruppen substituierter Diamine (Bülow) 850. — Einw. v. unterchlorigsauren Salzen auf primäre aromatische Amine (Meigen u. Normann) 949. — Berichtigung (v. Braun) 1102. — Nitration v. Acetamino-o-phenylacetat (Meldola u. Wechsler) 1207. — Einw. v. Urethan auf aromatische Diamine (Manuelli u. Recchi) 1207.

Oxydation d. Anilins (Bamberger u. Tschirner) 45. — Einführung v. Nitrogruppen in d. Seitenkette aromatischer Aminbasen (Hoff) 46. — Anhydrisierung salpetersaurer Aminbasen zu Nitraminen (Diazosäuren) (Hoff) 47. — Einw. v. Phenylisocyanat u. Anilin auf γ-Ketonsäuren (Klobb) 191. — Bildg. quaternärer Ammoniumverbb. (Fischer u. Windaus) 323. — Metasulfonierung von Anilin (Armstrong u. Berry) 871. — Benzylanilinsulfonsäure (Smedley) 871.

Nitrosierung eines prim. arom. Amins (Täuber u. Walder) 433. — Substituierte Stickstoffchloride u. Stickstoffbromide, die sich v. o- u. p-Acettoluid ableiten (Chattaway u. Orton) 469. — Reaktionen v. Anilin mit ungesättigter Verb. (Tingle) 563. — Neue Synthese v. sekundären Aminen (Tingle) 850. — Doppelsalze d. Wismutchlorids (Hauser u. Vanino) 851. — Aniline u. Anilide (Chattaway u. Orton) 851.

Einw. v. Bromnitrobenzolen auf p-Phenylendiamin (Bandrowski) 852.

Einw. v. Natriumalkoholat auf Anilinoessigester (Vorländer u. de Mouilpied) 894.

Aromatische m-Diamine (Morgan) 950. 1208.

Verb. v. Metallsalzen mit aromatischen Aminen (Tombeck) 1152.

Stickstoffchlorid vom m-Chloracetanilid derivierend (Chattaway, Orton u. Hurtley) 191. 469. — Anilide v. Alkylsulfonessigsäure (Grothe) 1268. — Einw. v. Kaliumsulfhydrat, Kaliumcyanid und Kaliumrhodanid auf Chloracetylanilide (Grothe) 1269. — Harzbalsam v. Picea vulgaris Link (Tschirch u. Brüning) 1270. — Einw. v. Kaliumrhodanid auf Chloracetanilide (Frerichs u. Beckurts) 1270. — Harzbalsam v. Pinus Pinaster (Tschirch u. Brüning) 1270.

Umlagerung v. Imidoäthern durch Hitze (Wislicenus u. Goldschmidt) 48.

Tetramethyldiamidodiphenylmethan u. ähnliche Substanzen (Cohn) 324. — Verh. v. Acetsulfcarbaminsäureestern zu Alkyljodiden u. Aminen (Wheeler u. Johnson) 852. — Bequeme Darst. aromatischer Sulfoharnstoffe (v. Braun) 951. — Berichtigung (Fischer) 952.

Phenylhydrazoncarbo- u. -dicarbodiimine (Schall) 49. — 9-Phenylpurin (Fischer u. v. Loeben) 855. — 9-Äthylharnsäure (Armstrong) 856. — Verwandlung d. α-Aminosäure in Phenylhydantoine (Mouneyrat) 857. 1208. Darst. phenylierter Guanidine aus Diphenylcyanamid (v. Braun) 952.

Einw. v. Cyanessigestern auf Diazobenzolchlorid (Favrel) 532. — Diazoniumhydrate u. Diazohydrate (Engler u. Hantzsch) 469. — Syndiazotate (Hantzsch) 471. — Syndiazocyanide u. Diazoniumcyanide (Hantzsch) 472. — Diazohaloide (Hantzsch) 473. — Spaltung d. Diazoniumsalze (Hantzsch) 952. — Rk. v. Diazoniumsalzen mit Cuproverbb. (Hantzsch u. Blagden) 955. — Geschichte d. Isonitrosokörper (Hantzsch) 955. — Nomenklatur d. Diazoverbb. (Hantzsch) 957. — Neue Bildungsweise d. Isodiazotate (Bamberger u. Müller) 1102. — Geschichte d. Isonitrokörper (Holleman) 1104.

Kondensation v. Benzhydrolen mit p-Oxyazokörpern (Möhlau u. Kegel) 1104.

Diazobenzolnitrat aus Nitrosophenylhydrazin (Rügheimer) 192. — Metallverbb. d. Diazoamidobenzols (Meunier) 825. — Verbb. v. Fuchsin mit sulfonierten Azofarbstoffen (Seyewetz) 727. — Diazoamidobenzol-p-disulfosäure (Vaubel) 762. — Einfl. d. Stellung verschiedener Chromopene auf die Eigenschaften d.

Farbstoffe (Reverdin u. Crépieux) 812. 958. 1208. — Syndiazotate aus p-Bromdiazobenzol-o-sulfonsäure (Gerilowski) 895. — Eliminierung einer Nitrogruppe bei d. Diazotierung (Meldola u. Wechsler) 958. — Bismarckbraun (Täuber u. Walder) 1107.

Metallverbb. d. Dibenzoylhydrazins (Stollé u. Benrath) 192. — Einw. v. Diazobenzol auf Nitromethan (Bamberger, Schmidt u. Levinstein) 483. — Reduktion d. aromat. Aldazine (Curtius) 668. — Reduktion v. Benzalhydrazin zu Benzylhydrazin (Curtius) 895. — Benzylhydrazin (Wohl u. Oesterlin) 895. — Einw. v. salpetriger Säure auf Benzylhydrazine (Curtius) 896. — Diazohydrazide u. Bisdiazotetrazone (Wohl u. Schiff) 897. — Nitrobenzalhydrazine (Curtius u. Lublin) 899. — Darst. v. aromatischen Aldehyden (Curtius) 900. — as-Dibenzylhydrazine (Busch u. Weiss) 958. — Einw. v. Nitrosobenzol auf aromatische Hydrazine (Spitzer) 1108.

Hydrazone u. Osazone aus p-Nitrophenylhydrazin (Feist) 533. — Oxydation mit Luftsauerstoff (Bilts) 857. — Tetrazone (Angeli) 857. — Triasanderiv. aus Nitrosoformylphenylhydrazin (Wohl) 960.

Jodoso-, Jodo- u. Jodiniumverbb. v. Jod- u. Chlorjodmesitylen (Willgerodt u. Roggatz) 50. — Jodoso- u. Jododerivate (Ortoleva) 628.

As-, Sb-Verbindungen etc. und Phenylmetallverbindungen.

Silicodiphenyldiimid und Silicotriphenylguanidin (Reynolds) 193. 474. — Metallverbb. d. Diphenylcarbazons (Cazeneuve) 105. — Cu- u. Quecksilberverbb. d. Diphenylcarbazons (Cazeneuve) 192. — Wismuthphenolverbb. (Richard) 629. — Färbevermögen d. Diphenylcarbazons (Cazeneuve u. Sisley) 420.

Sulfosäuren, Sulfone.

Darst. d. Sulfonderivv. (Blanksma) 422. — Reindarst. v. aromat. Sulfosäure (Krafft) 533. — Oxymethylbenzoylsulfinid (Maselli) 629.

Eine optisch-aktive Sulfinbase (Smiles) 960. 1208. — Merkaptole u. Sulfone d. Diketone (Posner) 1208.

Phenole und Phenoläther.

Negative Natur ungesättigter Atomgruppen (Henrich) 51. — Einw. v. Bromcyan auf Dimethyl- u. Diäthylanilin. (Scholl u. Nörr) 193. — Die 8 Natriumnitrophenolate (Bischoff) 194. — Einw. v. Bromcyan auf Phenol (Scholl u. Nörr) 194. — Derivv. v. gechlorten u. gebromten Phenolen (Bischoff) 196. — Derivv. d. Brenzcatechins (Bischoff) 197. — Derivv. d. Resorcins u. Orcins (Bischoff) 198. — Derivv. d. Hydrochinons (Bischoff) 199. — Phenolacetale (Fosse) 247. — Kondensation v. Phenol mit Phenylpropiolsäureäthylester (Ruhemann u. Beddow) 247. 630. — Hemmende Wrkg. der Ätherifikation auf d. Substitution in Phenolen (Armstrong u. Lewis) 371. — Bromierung v. Oxyazoverbb. (Armstrong u. Isherwood) 372. — Einw. v. Äthylnitrit auf trisubstituierte Phenole (Thiele u. Eichwede) 378. — Darst. d. gemischten Kohlensäureäther d. Phenole u. Alkohole (Barral) 1109. 1210. — Gemischte Carbonate d. Pentachlorphenols u. d. Alkohole (Barral) 1210.

Farbstoffe, die sich v. Nitroverbb. ableiten. (Jackson u. Gazzolo) 52. — Bromierung v. Benzolazophenol (Hewitt u. Aston) 247. 475. — Einw. v. salpetriger Säure auf Brom- u. Chlorderivv. v. Phenolen (Zincke) 485. — Darst. v. Pentachlorophenol (Barral u. Jambon) 1210. — Pentachlorophenolate (Jambon) 1210.

Einw. v. Äthylidenchlorid auf d. Kresole u. d. Resorcin (Fosse u. Ettlinger) 248.

Trinitrothymol (Maldotti) 1271.

Brenzkatechinessigsäure (Ludewig) 248. — Einw. v. Salpetersäure auf Trichlorguajakol (Cousin) 374.

Umlagerung v. Arylhydroxylaminen in Amidophenole (Bamberger) 564. — Zusammenhang zwischen Konst. d. Hydrochinone u. deren Tendenz zur Chinon-Bildg. (Kehrmann) 1211.

Nitrosoorcin (Henrich) 251.

Pyrogallolsulfonsäure (Delage) 674.

Phloroglucinalkyläther (Herzig u. Aigner) 475. — Amidoderiv. d. Methylphloroglucins (Friedl) 564. — Halogenderiv. d. Phloroglucins (Herzig u. Pollak) 565. — Reinigung d. Phloroglucins (Fraps) 858. — — Luteolin (Perkin u. Horsfall) 1211. — Genistein (Perkin u. Horsfall) 1212.

2-Methyl-1,3,4,5-Phentetrol (Konya) 475.

Chinone.

Einw. v. Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure auf Chinone (Thiele u. Winter) 374. — Oxydationen bei Ggw. v. Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure (Thiele u. Winter) 376.

Lapachonon (Manuelli) 727.

Einw. v. Stickstofftetroxyd auf Chinondioxim (Tortorici) 825.

Alkohole.

p-Cyanbenzylchlorid (Moses) 901. — m-Nitrobenzilderivv. (Burgotti u. Monti) 960.

Trichlormethyl-o-methoxyphenylcarbinol (Lebedew) 326.

Aldehyde.

Benzoylwasserstoffsuperoxyd (Baeyer u. Villiger) 251. — Oxydation d. Benzaldoxims (Bamberger) 253.
Einw. v. HNO_3 auf Vanillin (Bentley) 565.

Ketone.

Ketoxime (Petrenko-Kritschenko u. Kasanetzky) 433. — Umlagerung d. Phtalimidoketone (Gabriel u. Colmann) 902. — Nitroketon u. o-Nitroderivv. (Angeli) 1070.
Schrittweise Synthese d. Benzolringes (Delacre) 255. — Synthese d. Benzols durch Einw. v. Zinkäthyl auf Acetophenon (Delacre) 255. — Einw. v. Ätzkali auf Dypnon (Gesché) 256. — Halogenisierte aromatische Amidoketone (Kunckell) 962. — Neue Darst. aromatischer Amidoketone (Kunckell) 962. — α-β-Dichlorstyrole u. Acetylene (Kunckell u. Gotsch) 963. — Einw. v. Natriumalkoholat auf Anisylidenacetophenondibromid (Pond u. Shoffstall) 1014. — Jodderivate d. Methylphenylketons (Collet) 1231.
Ketone mit Acetylenbindung (Moureu und Delange) 1231.
Negative Natur organ. Radikale (Opolski) 476.

Säuren.

Geschwidigkeit d. Esterbildg. aus Benzoylchlorid und aliphatischen Alkoholen (Bruner) 257. — Dynamische Beobachtungen über d. Bromierung d. Benzols (Bruner) 257. — Einw. v. Salpetersäure auf die drei Chlorbenzoësäuren (Montagne) 258. — p-Toluyl-o-benzoësäure (Limpricht u. Wiegand) 258. — 2-Chlor-3-oxybenzoësäure (Mazzara und Bertozzi) 675.
Isomerie d. Formylphenylessigester (Wislicenus) 566. — Krystallform d. Phenyl-p-kresylbromessigsäurelaktons (Cramer) 1015.
β-Methylchromon (Block u. v. Kostanecki) 327. — Salol (Cohn) 437.
Oxyphenoxy- und Phenylenoxyessigsäuren (Carter u. Lawrence) 327.
Gallussäure (Massol) 568. — Pyrogallolcarbonsäure (Massol) 569.
Dichlorphtalsäuren (Severin) 30. — Dichlorphtalsäure (Graebe) 438. — Esterbildg. in d. Phtalsäuregruppe (Graebe) 439. — 8,6-Dichlorphtalsäure (Graebe u. Gonrewitz) 439. — Kondensationsprodukte v. Dichlorphtalsäureanhydrid mit Diäthylanilin (Severin) 763. — Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer SS. Veresterung d. Nitroterephtalsäure (Wegscheider) 1015. — Veresterung d. Brom- u. Oxyterephtalsäure (Wegscheider u. Bittner) 1016. — Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer SS. (Wegscheider u. Lipschitz) 1153.
Kondensation von Acetondicarbonsäuremethylester (Dootson) 963. 1231.
Krystallformen v. Kondensationsprodd. d. Mandelsäure mit Naphtol und Resorcin (Simonis) 1017.
Synthese d. α-Methyl-β-paraisopropylphenyläthylenmilchsäure (Grigorovitsch) 533.
Tyrosinase (Gessard) 31.
Kondensation v. Acetylendicarbonsäureäthylester mit Basen und β-Ketonsäureestern (Ruhemann u. Stapleton) 92. 477. — Kondensation v. Phenolen mit Estern d. Acetylenreihe (Ruhemann u. Stapleton) 964. 1232. — Hydroxyphenoxy- und Phenylendioxyessigsäure (Carter und Lawrence) 1154.
Einw. v. Phenylhydrazin u. Hydroxylamin auf d. Phenylcyanbrenztraubensäureester (Erlenmer jr.) 965.
Aufklärung d. Tautomerieerscheinungen (Rabe) 1232.
p-Toluyl-p-benzoësäure u. pp-Benzophenondicarbonsäure (Limpricht) 569. — o-Xylolphtaloylsäure u. Phtaloylphtalsäure (Limpricht) 570. — p-Toluyl-β-propionsäure (Limpricht) 571.

Säureamide, -imide, -nitrile, -amidine und -hydrazide etc.

Hydrolyse v. Säureamiden (Reid) 1271.
Chlorierung d. m-Acettoluids (Reverdin u. Crépieux) 966. 1236. — Substituierte Stickstoffchloride u. -bromide, welche sich von o-, m- u. p-Nitroacetanilid herleiten (Chattaway, Orton u. Evans) 1236.
Homologe d. Hippuroflavins (Rügheimer u. Fehlhaber) 571.
Konst. v. Di-p-brombenzylcyanamid (Jackson u. Fuller) 259. — Hexachloride v. Benzonitril, Benzamid und Benzoësäure (Matthews) 1237.
p-Tolunitril (Piepes-Poratyński) 477.

Amidosäuren.

o-Amidosalicylsäure (Zahn) 440.

Einkernige aromatische Substanzen mit ungesättigten Seitenketten; Styrolgruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Einw. v. Jod u. gelbem Quecksilberoxyd auf Styrol u. Safrol (Bougault) 903.

Phenole u. Phenoläther.

Einw. v. Phenolen auf Phenylpropiol- und Acetylendicarbonsäureester II. (Ruhemann u. Beddow) 764. 1210.
Oxydation d. Anethols (Bougault) 260. 1017. — Methoxyhydratropasäure (Bougault) 328. 476. 1017.

Alkohole.

Synthese v. Trichlormethylstyrolcarbinol (Drboglaw) 328.

Aldehyde.

Ketone.

Säuren.

Einw. v. Benzylcyanid auf Zimmtsäureester (Erlenmeyer jr.) 377. — α-Amidosäuren (Erlenmeyer jr.) 441. — Abspaltg. einer Sulfogrnppe (Moore) 442. — Bis-p-dimethyl-o-carbocinnamyl- u. bis-dimethylphtalsäure (Grassi u. Tomarchio) 763. — Siede- und Sublimationspunkte einiger Allosäuren (Liebermann u. Riiber) 858. — Kondensation d. α-Bromallozimmtsäure (Manthey) 1237.
Tribromcumarin u. Derivate desselben (Simonis u. Wenzel) 329. — Die gebromten Cumarine u. Derivv. derselben (Simonis u. Wenzel) 858.
Partielle Verwandlung d. Phenyloxyakrylsäure in Phenylbrenztraubensäure (Erlenmeyer jr.) 1238.
Derivate von β-Phenylcyanglutarsäure-α-methylester (Carter u. Lawrence) 1238.

Einkernige hydroaromatische Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Tertiäre Derivate d. Heptanaphtens (Markownikoff u. Tcherdintzeff) 630. — Sekundäre Derivate d. Heptanaphtens (Markownikoff) 630. — Oxydation cyklischer Verbb. (Markownikoff) 631.

Alkohole.

Stickstoffverbindungen.

Ketone.

Säuren.

Terpene, Campher und Harze.

Terpene.

Terpene u. äther. Öle (Wallach) 631.
Pseudo- u. Orthoklasse d. Terpene, Terpenalkohole, Terpenketone etc. (Semmler) 93. — Synthese in d. Terpenreihe (Kondakow u. Schindelmeiser) 260. — Isomerisation in d. Mentholreihe (Kondakow u. Lutschinin) 675.
Isopren (Mokiewski) 331.
Thujen, ein neues, bicyklisches Terpen (Tschugaeff) 1239.
Einw. riechender Salpetersäure auf Camphen (Bouveault) 261.
Bornylen (Wagner u. Brykner) 477.

Alkohole.

Rhodinol u. Citronnellol (Bouveault) 95. — Umwandlung v. Rhodinal in Menthon (Bouveault) 95.
Ein neuer Terpenalkohol, Pinenol u. seine Derivv. (Genvresse) 331.

Aldehyde und Ketone.

Citral (Barbier) 573.
Carvotanaceton, Tanaceton u. Terpenon $C_{10}H_{16}O$ (Semmler) 966.
Fenchon (Czerny) 859. — Bromfenchon (Balbiano) 1272.
Einw. von HBr auf Benzylidencampher (Haller u. Minguin) 96. — Isocampher (Rimini) 331. — Zersetzungsprodd. des Campherimins (Mahla u. Tiemann) 331. — Camphergruppe (Rimini) 331. — Isomere, partiell racemische Salze, welche fünfwertigen Stickstoff enthalten (Kipping) 477. — Campherdioxim (Angelico) 573. — Dioxime d. Camphers (Angelico u. Montalbano) 1070. — Krystallinische Verbindungen in d. Galangawurzel (Testoni) 1273.

Amine.

Pyrolverbb. d. Camphergruppe (Duden u. Treff) 1017. — Camphenamin u. β-Isocampher (Duden u. Macintyre) 1020.
Trennung v. Neobornylamin u. Bornylamin (Forster u. Hart-Smith) 967. 1240.

Säuren.

Die beiden Campholytsäuren u. die Lauronolsäure (Tiemann) 1175. — Eine eigentümliche Aufspaltung des Campherringes (Tiemann) 1177. — Konst. d. β-Campher-nitrilsäure (Tiemann) 1178.
Pinolsäure (Tiemann) 968.
Derivv. d. Cyancamphersäure u. d. Homocamphersäure (Lapworth) 96. 634. — Synthese d. Camphersäure (Perkin jr. u. Thorpe) 332. — Einw. v. $AlCl_3$ auf Camphersäureanhydrid (Blanc) 765. — Camphersäure (Noyes u. Phillips) 1070.
Die campholytischen SS. u. Isolauronolsäuren (Blanc) 765.

Ätherische Öle.

Ätherisches Jasminblütenöl (Hesse) 98. — Lavendelöle (Jeancard u. Satie) 261. — Kadeöl (Cathelineau u. Haussor) 262. — Analyse d. Jasminöle (Jancard u. Satie)

262. — Auffindung eines aromatischen Alkohols im deutschen Rosenöl (v. Soden u. Rojahn) 263. — Santalene u. Santalole (Guerbet) 97. 332. 333. — Zibeth, Jasmin u. Rosen (Walbaum) 333. — Neroli- u. Petitgrainöl (Jeancard u. Satie) 377. — Neroliöl (Erdmann, E. u. H.) 442. — Ostind. Sandelholzöl (v. Soden) 478; (Müller) 479. — Sandelholzöl (Parry) 533. — Cascarillöl (Thoms) 574. — Vork. v. Methylanthranilsäuremethylester im Mandarinenöl (Walbaum) 677. — Das äther. Öl d. Holzes d. Tanne (Klason) 860. — Das deutsche Rosenöl (Walbaum und Stephan) 860. — Vork. v. Phenyläthylalkohol in d. Rosenblüten (Walbaum) 860. — Wertbestimmung d. Citronenöles (Walther) 903. — Äther. Öle (Schimmel & Co.) 969. — Carvonbest. in äther. Ölen (Walther) 970. — Vork. d. Phenyläthylalkohols in Rosenölen (v. Soden u. Rojahn) 1240. — Neroliöl (Walbaum) 1274. — Das Sesquiterpen d. Ingweröles (v. Soden u. Rojahn) 97. — Bestandteile d. westindischen Sandelholzöles (v. Soden u. Rojahn) 1274.

Harze.

Lärchenterpentin (Tschirch u. Weigel) 533. 861. — Copaivabalsam (Bell) 535. — Überwallungsharze (Bamberger u. Vischner) 635. — Harzbalsam v. Abies pectinata (Tschirch u. Weigel) 862. — Harzbalsam v. Abies canadensis (Tschirch u. Brüning) 970. — Harze d. Coniferen (Tschirch) 1241.

Mehrkernige aromatische Verbindungen; Diphenylgruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Diphenyl- u. Dialphyläthylendiamine (Mills) 98. 635.

Elektrolytische Darst. d. Benzidins (Löb) 1109.

Gefärbte Schwefelverbb. d. Diphenyl- und Triphenylmethanreihe (Meyer) 903; (Meyer u. Szanecki) 904. — Darst. von Diphenylmethanderivv. aus p- u. o-Aminobenzylanilin (Cohn u. Fischer) 904.

Thioderivate d. Di- u. Triphenylmethanreihe (Meyer) 575. — Darst. v. Triphenylchlormethan (Gomberg) 1275. — Triphenylmethyl (Gomberg) 1275.

Isomere Dibenzylketone, Benzalaniline u. Desoxybenzoinbenzalaniline (Francis) 971. 1241.

Alkohole.

Verbb. d. basischen Farbstoffe mit d. sauren Farbstoffen (Seyewetz) 264.

Blauer Farbstoff von besonderer Konst. (Prud'homme) 99. — Verbb. d. Fuchsins mit sauren Farbstoffen (Seyewetz) 333. 575. 1107.

Neue Farbstoffe mit saurer Funktion (Prud'homme) 264. — Gefärbte Rosanilinbase (v. Georgievics) 264. 481; (Weil) 1275.

Konst. v. Galleïn u. Cöruleïn (Orndorff u. Brewer) 99.

Nitroderivv. d. Fluoresceïns (Hewitt und Perkins) 1241.

Aldehyde und Ketone.

Derivv. d. p Amidobenzophenons (Dinglinger) 100. — Neue Derivv. d. Benzophenons (Oechsner de Coninck und Derrien) 334. — Derivv. d. Benzophenons (Bartolotti) 971. — Kondensation von o-Amidobenzophenon mit Brenztraubensäure (Tischler) 1022.

β-Methyl-2-oxychromon (Crivelli u. v. Kostanecki) 905.

Säuren.

Kondensierte mehrkernige Verbb.

Inden- und Hydrindengruppe.

Alkylierung d. Indens (Marckwald) 101. — Inden- und Cumaronharz (Kraemer u. Spilker) 863. — Einw. von Jod auf Natriumdiketohydrindencarbonsäureester (Liebermann u. Flatow) 905. — Tridioxybenzoylenbenzol (Landan) 907. — Gemischte Ester der Cochenillesäure (Landau) 907. — Diketohydrindenabkömmlinge d. Cochenillesäure 908. — Abkömmlinge d. o-Xylalphtalids 1110. Hydrinden (Dünkelsbühler) 1112. — Bildg. d. Indone (Bakunin) 1276. — Oxyphenylzimmtsäure (Bakunin) 1278.

Naphtalingruppe.

Zahlenstudien in d. Naphtalinreihe (Rey) 334. — Isomerienzahlen beim Naphtalin (Kauffmann) 442. — Zers. visköser Körper (Kraemer u. Spilker) 864.

Antidiazonaphtalinsalze u. Naphtylnitrosamin (Engler) 481. — Einw. v. Formaldehyd auf Amine der Naphtalinreihe (Morgan) 264. 481. — Aminoamidine d. Naphtalinreihe (Meldola u. Eynon) 972. 1241. — Einw. v. aromatischen Aldehyden auf Derivv. d. β-Naphtylamins (Morgan) 973. 1242.

Abspaltung bez. Ersatz d. Sulfogruppen in Naphtalinderivv. durch nascierendes Chlor (Vaubel) 443. — Amidomethylnaphtimidazolsulfosäure (Gallinek) 865. — Amidomethylnaphtimidazol (Meldola u. Streatfeild) 1242.

Isomerie zwischen Azonaphtolderivv. (Betti)

812. — Addition d. Aldehydammoniakbasen zu d. Naphtolen (Betti) 1178. — Rkk. zwischen β-Naphtol, Aldehyden u. Aminen (Betti) 1179.

7-Acetamino-β-naphtochinon (Kehrmann u. Wolff) 101. — Orthocarbonsäuren des α- u. β-Hydronaphtochinons (Russig) 677. — Malonesterderivv. d. 2,3-Dichlor-α-naphtochinons (Michel) 866. — Malonesterartige Derivv. der halogenierten β-Naphtochinone (Hirsch) 867. — Malonesterartige Verbb. mit halogenierten Indonen (Lanser u. Wiedermann) 868. — γ-Brom-α-Indon (Schlossberg) 869.

Phenanthren-, Fluoren- und Anthracengruppe.

Chrysean (Hellsing) 265. — Oxydationsprodd. d. Chrysens (Graebe u. Königsberger) 378.

Ketone des Anthracens (Lippmann und Keppich) 1242.

Darst. d. Dichlordialkylamidoanthrachinone (Severin) 102.

Neue Homologe d. Alizarins, Hystazarins u. Chinizarins (v. Niementowski) 102. — Bromierungsprodd. d. Chinizarins (Liebermann u. Riiber) 103. — Konst d. Metapurpursäure (Borsche) 974.

Glucoside, Bitterstoffe, Farbstoffe.

Glucoside.

Geruchssinn u. die wichtigsten Riechstoffe (Erdmann) 766. 1022; (Walbaum) 766. — Luteolinmethyläther (Vongerichten) 870.

Glucoside, welche Senföl enthalten (Ter Meulen) 104. — Strophantin und Strophantidin (Feist) 535. — Strophanthusglykoside (Feist) 535. — Spaltzucker d. Strophantins (Feist) 537. — Die wasserlöslichen, wirksamen Glykoside aus Frangula, Sagrada u. Rhabarber (Aweng) 766. — Senna (Tschirch u. Hiepe) 871. Früchte v. Rhamnus cathartica (Tschirch u. Polacco) 873. — Apiin (Vongerichten) 1111. — Zuckerbestandteile d. Xanthorhamnins und Quercitrins (Votoček u. Frič) 1180. — Rhamnazin u. Rhamnetin (Perkin u. Allison) 1243. — Neues Glucosid in d. Samen v. Erysimum (Schlagdenhauffen u. Reeb) 1278.

Bitterstoffe.

Embeliasäuren (Heffter) 576.

Farbstoffe, natürliche.

Farbstoff d. Safrans (Hilger) 576.

Konst. d. Usninsäure (Paternò) 767.

III. Heterocyklische Verbb.

Furfurangruppe.

Tetronsäure (Wolff) 576. — Nitrotetronsäure (Wolff u. Lüttringhaus) 578. — Diketobutyrolakton (Wolff u. Lüttringhaus) 579. — Jodtetronsäure (Wolff u. Fertig) 580. — α-Methyltetronsäure (Wolff u. Herold) 580.

Pyrrolgruppe.

α-Pyrrylurethan (Piccinini u. Salmoni) 266.

Benzofuran- oder Cumarongruppe.

Synthesen u. Abbaurekk. in d. Cumaronreihe 1071. 1079. — Vork. homologer Cumarone im Teer (Stoermer u. Boes) 1243.

Benzopyrrol- oder Indolgruppe.

β-Nitroindol (Angli u. Angelico) 1080. — Dihydroisoindol(o-Xylylenimin)(Fränkel) 1112.

Oxydationsprozeſs (v. Georgievics und Springer) 267. 481. — Bildg. v. Indigo (Kuhara u. Chikaskigo) 581. — Indican (Hoogewerff und Ter Meulen) 874; (Schunck) 1022. — Bildg. v. Indigo aus Anthranilsäuremalonester (Vorländer u. Koettnitz) 909.

Dibenzopyrrol oder Carbazol.

Azole.

1-Phenyl-3-methyl-5-chlor- u. 5-brompyrazol (Michaelis u. Behn) 975. — 1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol(Michaelis u. Schwabe) 977. — Das p-Tolylmethylchlorpyrazol u. die Antipyrin-Bz-carbonsäure (Michaelis u. Sudendorf) 979. — 4-Hydroxypyrazol (Wolff) 1114.

Ketochloride u. Chinone heterocyklischer Verbb. (Zincke) 379.

Einige Verbb. des Diantipyrinmethans (Formopyrins) (Patein) 383. — Thiopyrin (Michaelis u. Bindewald) 1116.

Ein Isomeres d. Furfurins (Millington u. Hibbert) 383.

Racemische u. optischaktive Formen d. Isoamarins (Snape) 105. — Racemische u. optischaktive Formen d. Amarins (Snape) 481.

Benzalole u. deren Farbstoffderivv. (Kym) 1118.

Thiazoline u. Oxazoline (Saulmann) 910.

3-Oxy-5-alkyltriazol-1-propionsäuren (Bailey u. Acree) 105.

Pyrone.

Dimethylprondicarbonsäureester (Tortorici) 335.

Perjodide v. substituierten Oxoniumderivv. (Colli u. Steele) 767. 1244.
Konst. d. Meton-, Kamen- u. Pyromekonsäuren (Peratoner u. Leonardi) 384. — Kondensationsprodd. des Acetolalkohols (Peratoner u. Leonardi) 385.
Pyrongruppe (Tortorici) 635.
2,2'-Dioxyflavon (v. Kostaneki u. Seifert) 911. — 4'-Oxyflavon (Grossmann u. v. Kostanecki) 911.
Synthese d. 1,3,4'-Trioxyflavons (Ozajkowski, v. Kostanecki u. Tambor) 325.
2,3'-Dioxyflavon (Blumstein und v. Kostanecki) 108.
Oxime einiger Flavanone (v. Kostanecki) 109.

Pyridingruppe.

Chlorderivv. d. Pyridins (Sell u. Dootson) 110. 482. — Unterss. in d. Pyridinreihe (Marckwald, Klemm u. Trabert) 110. — Einw. v. SO_2 u. H_2S auf Pyridin (André) 267. 680. — Einw. v. Bromacetophenon auf Piperidin (Van Ark) 581. 582. — Ketonbasen (Schmidt u. Van Ark) 581. — Nitriladditionen an Trichlorotripyridinchrom u. Dirhodanatodiäthylendiaminchromisalze (Pfeiffer) 912.
Konst. d. Pyridone, Chinolone u. ähnlicher Basen (Decker) 1081.
Umwandlung v. Pyrocinchonsäure- in d. Fumaroidform d. Pyrocinchonsäure (Molinari) 386. — γ-Pyridindicarbonsäure (Ternájgó) 482.
Stereoisomere α-Phenyl-α'-methylpiperidine (Scholtz u. Müller) 1117. — Neue Rk. d. Phosgens (Kühn) 1118.

Chinolingruppe.

Ammoniumverbb. (Decker) 269. 875. — Leuchten d. N-Äthyl-α-chinolons (Decker) 876
Ableitung u. rationelle Benennung d. gesamten Chinopyridine (Willgerodt) 112. — Py-Benzylisochinoline (Rügheimer) 268. — Chinolinjodmethylat (Marckwald u. Meyer) 337. — α-Chinolylhydrazin (Marckwald u. Meyer) 337. — α-Lepidylhydrazin u. γ-Chinaldylhydrazin (Marckwald u. Chain) 339. — Jodiertes Chinolin, Isochinolin u. o-Toluchinolin (Edinger u. Schumacher) 1119. — Chino-p:a-α-phenyl- u. Chino-p:a-α-methylchinolin-γ-carbonsäure (Willgerodt u. Jablonski) 1120. — Chino-a:p-α-phenyl- u. Chino-a:p-α-methylchinolin-γ-carbonsäure (Willgerodt u. v. Neander) 1121.
Schicksal einiger isomeren Oxychinoline im Tierkörper (v. Fenyvessy) 1180.
Amidonaphtacridiniumverbb. (Ullmann u. Naef) 912. — Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel (Ullmann u. Wenner) 914.

Pflanzenalkaloide.

Konst. v. Pilocarpin (Jowett) 113. 482. 1122. — Alkaloide in Ceanothus Americanus (Gordin) 444.
Pilocarpin (Pinner u. Kohlhammer) 113. 876. — Chem.-toxikologische Unterss. über d. Coniin (Vitali u. Stroppa) 114. — Umlagerung d. Cinchonins (Wegscheider) 115. 517. — Einw. v. unterchloriger Säure auf tertiäre Amine (Willstätter u. Iglauer) 115. — Cytisin (Rauwerda) 268. 876. — Abkömmlinge d. Strychnins (Trowbridge) 269. — Synthese v. Dimethylmorphol und Isomethylmorphol (Pschorr u. Sumuleanu) 271. — Synthese v. 4-Oxyphenanthren (Pschorr u. Jaeckel) 274. — Nachw. d. Identität v. Dimethylmorphol u. 3,4-Dimethoxyphenanthren (Vongerichten) 274. — Synthese v. 2,3-Dimethoxyphenanthren (Pschorr und Buckow) 275. — Morphin (Schryver u. Lees) 340. 635. — Thermochem. Unterss. über d. Alkaloide d. Opiums (Leroy) 767. — Adlumia Cirrhosa, eine neue Protopin liefernde Pflanze (Schlotterbeck) 876. — Laudanosin (Pictet u. Athanasescu) 913. — Reduktion d. Nikotyrins (Pictet) 914. — Inaktives Nikotin (Pictet u. Rotschy) 914. — Giftig wirkende Boragineenalkaloide (Greiner) 980. — Damascenin (Pommerehne) 981. — Glycerinphosphat d. Chinins (Prunier) 1023. — Partielle Synthese d. Laudanosins (Pictet u. Athanasescu) 1123. — Das Alkaloid aus Adlumia cirrhosa (Schlotterbeck) 1123. — Papaverinol (Stuchlik) 1181.
Konst. d. β-Isocinchonins (Skraup) 635. — α- u. β-Isocinchonin (Skraup u. Zwerger) 636.
Cotarnincyanid als Pseudosalz (Hantzsch u. Kalb) 483. — Berberinphosphat, Zus. desselben (Shedden) 538.

Azine.

Synthesen v. Oxazin u. Azinderivv. mittels Acetaminonaphtalinsäure (Kehrmann u. Barche) 1244.
Molekulare Umlagerung v. Thiocarbaminsäureestern (Wheeler u. Barnes) 583.
Leukomethylenblau (Cohn) 116. — Blaue Farbstoffe d. Thiazinreihe (Schaposchnikow) 340.
Ketodihydrochinazoline (Bogert u. Gotthelf) 728.
Nitro- u. Amidoflavinduline (Kikina) 117. — Safranine u. Rosinduline (Fischer u. Hepp) 118. — Abbau d. Induline d. Amidoazobenzolschmelze (Fischer und Hepp) 122. — Das 10. u. 11. Isomere d. Rosindulins (Kehrmann u. Wolff) 123. — Bildungsreaktionen d. Safranins (Har-

din) 637. — Beziehungen zwischen Farbe u. Konst. d. Isomere d. Rosindulins (Kehrmann) 818.
Derivv. d. Triazans (Voswinckel) 1123.
Die Chemie v. Hydrotetrazinen u. Triazolen (Silberrad) 982. 1247.

Eiweisskörper.

Wrkg. d. Trocknung d. Eiweifses auf d. Koagulierbarkeit (Farmer) 124. — Klebebestandteile v. Weizen u. Mehl (Guess) 124. — Konst. d. Ornithins u. d. Lysins (Ellinger) 124. — Darst. v. Nukleïnsäuren (Levene) 386. — Einw. v. verdünnten Säuren, Alkohol u. Erhitzen auf Albumin (Panormow) 342. — Nukleïnsäure aus Weizen (Osborne u. Campbell) 538. — Proteïde d. Eidotter (Osborne u. Campbell) 539. — Proteïn aus Eiweifs Osborne u. Campbell) 539. — Verh. d. Eiweifskörper zu Alkaloidreagenzien (Cohnheim u. Krieger) 584. — Proteïnstoffe (Habermann u. Ehrenfeld) 915. — Konst. d. Hämatinsäuren (Küster) 1247. — Unterscheidung v. Eieralbumin, Serum u. Serumglobulin (Guérin) 1278.

Gallenstoffe.

V. Physiologische Chemie.

Pflanzenchemie.

Bestandteile des Pflanzenkörpers.

Tiliadin (Bräutigam) 983. 1279. — Pflanzensaft (Hébert) 1278.
Verbreitung d. Rohrzuckers in d. Pflanzen (Anderssen) 125. — Furfuroide d. Pflanzengewebe (Cross, Bevan u. Remington) 125. — Kohlehydratreservestoffe d. Samen von Luzerne u. Foenum graecum (Bourquelot u. Hérissey) 200. — Reservekohlehydrate d. Samen von Trifolium repens (Hérissey) 342. — Chem. Unters. von Astragulus caryocarpus (Frankforter) 484. — Erythrit im Trentepohlia Jolithus (Bamberger u. Landsiedl) 637.
Maripafett (Van den Driessen Mareeuw) 637.
Einfl. einer wirksamen Vegetation auf d. Bildg. v. Thujon u. Thujol (Charabot) 125. — Veränderungen u. Wanderungen d. Terpene in d. Pfefferminze (Charabot) 125. — Bildg. d. Terpenverbb. in d. Gewächsen (Charabot) 1024. — Entwickelung der Terpenverbb. im Geranium (Charabot) 1279.
Vork. d. Vanillins in d. Vanille (Behrens) 769.
Eiweifs d. Ignatiusbohne u. d. Brechnufs (Bourquelot u. Laurent) 125. — Sameneiweifs des amerikanischen Bohnenbaums (Goret) 386. — Reservekohlehydrate d. St. Ignatiusbohne (Bourquelot u. Laurent) 484. 1025. — Aleuronkörner (Tschirch u. Kritzler) 585. — N-Gehalt, Substanz d. Malzes (Petit u. Labourasse) 586. 680.
Chemie d. Chlorophylls (Marchlewski und Schunck) 343. 769. 1082. — Farbstoff aus Echinus esculentus (Griffiths) 638. — Homogentisinsäure (Gonnermann) 984. — Veränderung d. Chromatophoren u. aufgelösten Farbstoffe durch Enzyme (Kouing) 1279. — Farbstoff d. Blüten v. Delphinium consolida (Perkin u. Wilkinson) 1279. — Farbstoff d. roten Rübe (Formánek) 1279.
Vork. proteolytischer Enzyme in gekeimten Samen (Butkewitsch) 386.
Gentiopikrin (Bourquelot u. Hérissey) 484. — Myrosin (Bokorny) 915. 984.
Einfl. d. Phosphate auf das proteolytische Enzym d. Malzes (Fernbach u. Hubert) 586.
Arginin (Suzuki) 126. — Bildg. v. Arginin in Coniferen (Suzuki) 126. — Die Alkaloide v. Bocconia cordata (Murrill u. Schlotterbeck) 387. 1124. — Topik der Alkaliverteilung in pflanzlichen Geweben (Hof) 1025.
Die Aloïne (Léger) 388. — Bitterstoffe d. Hopfens (Barth) 681. 915. — Best. d. SO_3 in Schwefligsäuregas (Kreidl) 780. — Aloïne d. Aloë vom Kap (Léger) 1082; von Natal (Léger) 1082. — Isobarbaloïn (Léger) 1082. — Barbaloïn (Léger) 1082.
Kann Sr und Ba Ca vertreten? (Suzuki) 126. — Gehalt v. Pflanzennährstoffen in Äpfeln u. Birnen (Hotter) 484. — Alkaliverteilung in pflanzl. Geweben (Hoff) 681. — Aschen von Medizinalpflanzen (Griffiths) 638. — Zinkhaltige Pflanzen (Fricke) 769.
Chem. Studium d. schwarzen Malve (Zay) 126. — Chemie d. Tabaks (Kissling) 127. — Zus. d. finnischen Moosbeere (Stolle) 343. — Bohne (Cosutány) 1082. — Samadera Indic. Gaertn. (Van der Marck) 1124.

Pflanzenphysiologie.

Rolle d. Sauerstoffs bei d. Keimung (Mazé) 200. — Das proteolytische Ferment d. keimenden Samen (Harlay) 1083.

Gasaustausch zwischen Pflanzen und der Atmosphäre (Schloesing fils) 1280.
Assimilation d. Chlorophylls bei Stubenpflanzen (Griffon) 128. — Zucker als Mittel für das Wachstum d. Pflanzen (Golding) 128. — Einfl. d. Wassergehaltes des Bodens auf die Entw. der Pflanzen (Seelhorst) 201. — Keimungs- u. Wachstumsverss. an Erbsen in Lsgg. v. fettsauren Salzen (Lövinson) 344. 388. 586. 681. — Wirkung d. Kohlensäure auf d. Wassertransport in d. Pflanzen (Kosaroff) 586. — Wirkung des Druckes auf die Chlorophyllassimilation (Friedel) 769.
Eiweifsbildung in d. Pflanze (Emmerling) 485. — Produktion im Magensaft unlösl. Eiweifsstoffe (Palladin) 638. — Umsatz d. Eiweifsstoffe in d. lebenden Pflanze (Schulze) 916. — Elektrische Wrkg. v. Licht auf grüne Blätter (Waller) 1155.
Giftige Wrkg. saurer Natriumsalze auf Lupinus albus (Kahlenberg u. Austin) 1156.

Tierchemie.

Acetophenonazobilirubin (Pröscher) 129.

Bestandteile des Tierkörpers.

Eisengehalt d. Hämoglobins vom Pferde (Lapicque u. Gilardoni) 128. — Einw. v. Chloroform u. Chloralhydrat auf d. Blutfarbstoff (Formánek) 128. — Derivv. d. Blutfarbstoffes (Kobert) 201. — Ggw. v. Jod im Blut (Gley u. Bourcet) 344. — Krystalle aus Taubenblut (Schwantke) 486. — Bildg. d. Hämoglobins (Stassano) 587. — Agglutination d. Blutkörperchen (Hédon) 587. — Lypolytisches Ferment in Ascitesflüssigk. (Hamburger) 486. — Hämatin u. Hämochromogen (v. Zeynek) 682. — Albumin aus Serum (Hougardy) 682. — Die Hydroxylionen d. Blutes (Höber) 770. — Blutfarbstoff (Nencki u. Zaleski) 917. — Nachw. v. Harnsäure u. Purinbasen im Blut (His u. Hagen) 917. — Blutalkaleszenzbest. (Waldvogel) 1156.
Chem. Unters. d. Schilddrüse d. Hammels (Suiffet) 486. — Unters. über d. Schilddrüse (Oswald) 639.
Ferment der Leber und Nebenniere (Jacoby) 682. — Leber- u. Blutveränderung bei Phosphorvergiftung (Jacoby) 683. — Fermentative Eiweifsspaltung u. Ammoniakbildg. in d. Leber (Jacoby) 683.
Glykocholsäure aus Rindergalle (Medwedew) 918.
Zus. menschlichen Chylusfettes (Erben) 918.
Galaktosamin (Schulz u. Ditthorn) 129. — Verbb. d. Nukleïne mit d. Metallverbb., d. Alkaloiden u. d. Toxinen (Stassano) 389. — Chemismus d. Gehirns (Barbieri) 684. — Eiweifskoagulation (Spiro) 684. — Bence-Jones'sche Eiweifskörper (Magnus-Levy) 684. — Einw. v. verd. Säuren u. Wärme auf Columbinin (Panormow) 770. — Nukleohiston (Kossel) 1125; (Bang) 1125. — Antipepton (Siegfried) 1157. — Chem. Zus. d. Gehirns (Wörner u. Thierfelder) 1156.
Carnosin (Gulewitsch u. Amiradzibi) 344. — Extraktivstoffe d. Muskeln (Gulewitsch u. Amiradzibi) 1157.
Wissenschaftliche u. ethische Fragen d. biolog. Chemie (Thudichum) 486.
Die organ. Substanzen d. Schalen von Mytilus u. Pinna (Wetzel) 129.
Best. d. Oxalsäure u. Vork. v. Oxalsäure im Harn (Salkowski) 130. — Normales Albumin d. Harns (Bellocq) 130. — Die bei d. Behandl. d. Harnindikans mit Ferrichloridsalzsäure auftret. rotbraunen Farbstoffe (Bouma) 685. — Beschaffenheit d. Harns v. Vegetarianern (Long) 770. — Aciditätsbest. d. Urins (Naegeli) 919. — Lsg. d. Harnsäure durch Nukleïnsäure (Goto) 919. — Die Absorption v. freiem Sauerstoff durch normalen Harn (Berthelot) 984. — Die Acidität d. Harns (Berthelot) 985.
Reinigung v. Milch (Kröhnke) 206.
Harnstoffgehalt d. Frauenmilch (Schöndorff) 345. — Schwankungen im Fettgehalt d. Milch (Boy-Esens) 587. — Umikoff'sche Reaktion in der Frauenmilch (Sieber) 685. — Lecithingehalt d. Milch (Burow) 1125.
Vork. v. Rhodan im Nasen- u. Konjunktivalsekret (Muck) 1157.
Proteolyt. u. amylolyt. Ferment e im menschl. Kolon (Hemmeter) 487.
Mineralgehalt d. menschlichen Fötus (Hugounenq) 131. — Hydrolyse d. Gewebsfasern (Étard) 131. — Thymin (Jones) 487. — Menschl. Chylusflüssigkeit (Panzer) 685. — Prostataflüssigkeit (Camus u. Gley) 685. — Charcot-Leyden'sche Krystalle u. Spermakrystalle (Lewy) 1158.

Tierphysiologie.

Atmung in begrenzter Luft (Desgrez u. Balthazard) 685.
Einw. d. antileucocytären Sera auf d. Gewinnung d. Blutes (Delezenne) 131. — Einw. d. Hämotoxins auf d. Menschen (Metchnikoff u. Besredka) 389. — Leukotoxin (Besredka) 389. — Cytotoxine (Metchnikoff) 389. — Veränderungen d. Blutkörperchen nach Injektionen v. hämolytischem Serum (Cantacuzène) 389.
Entstehung u. Ausscheidung d. Oxalsäure (Salkowski) 131. — Indikanurie (Kobert)

919. — Cystinstein (Kobert) 919. — Diaceturie (Kobert) 920. — Chemismus d. vitalen Harnstoffbildg. (Gulewitsch) 1158; (Gulewitsch u. Jochelsohn) 1158.
Die oxydativen Leistungen d. tierischen Gewebe (Medwedew) 771. — Gärung d. Pentosen (Salkowski) 920.
Einfl. des Saccharins auf die Verdauung (Berlioz) 132. — Quantitative Verhältnisse bei der Pepsinverdauung (Schütz und Huppert) 132. — Verdauung bei Vögeln (Paira-Mall) 202. — Nahrungsfette (Lühig) 587. — Spaltungsprod. d. Eiweifs (Maas) 686. — Pepsinwirkung (Schütz) 686. — Resorption v. Eisen im Duodenum (Cloetta) 687. — Endprod. d. Pepsinverdauung (Pfaundler) 687. — Gesundheitsschädigungen durch d. Genufs v. Pferdefleisch (Pflüger) 920. — Verh. der in Äther löslichen Substanzen d. Blutes bei d. Digestion (Weigert) 921. — Verdauung u. Assimilation d. Pentosen u. Furfuroiden (Cross, Bevan und Remington) 1026. — Lehre v. d. Verdauung u. Resorption d. Fette (Pflüger) 1083. — Nachschrift (Pflüger) 1084. — Fettresorption (Henriques und Hansen) 1084. - Nachweis von Labferment im Magensaft (Meunier) 1280.
Stellung d. Purinkörper im menschlichen Stoffwechsel (Burian u. Schur) 133. — Stoffwechsel d. Pferdes (Pfeiffer) 133. — Schwefelausscheidung nach Leberexstirpation (Lang) 133. — Stellung der Purinkörper im menschlichen Stoffwechsel (Schöndorff) 345. — Frage d. Fettresorption (Munck) 390. — Tierische Säfte u. Gewebe (Oker-Blum) 487. — Verh. künstl. Hexosen im Tierkörper (Münch) 488. — Kann Fett unverseift resorbiert werden? (Hofbauer) 488. — Kreislauf d. Fette (Bechhold) 587. — Ausscheid. d. Formaldehyds (Filippi und Motolese) 588. — Rolle d. Arsens im Organismus (Gautier) 588. — Jod im Organismus (Bourcet) 588. — Resorption künstl. gefärbter Fette (Pflüger) 639. — Einfl. d. W. u. des Kochsalzes auf den Stoffwechsel (Gruber) 639. — Ausscheidg. v. Schwefel durch d. Harn (Petry) 687. — Beziehungen d. Harneisens zum Bluteisen (Jolles u. Winkler) 687. — Permeabilität d. Darmwand für Substanzen v. hohem Molekulargewicht (Friedenthal) 771. — Ausscheidung d. Antipyrins aus d. Tierkörper (Lawrow) 921. — Lösungsvermögen v. Seifen für fettlösliche Farbstoffe (Nerking) 1280.
Synthesen im Tierköper (Hildebrandt) 202. — Entstehung v. Glykogen aus Eiweifs (Schöndorff) 921. — Bildg. v. Glykogen nach Galaktosefütterung (Weinland) 1126. — Laktase d. Pankreas (Weinland) 1126.
Physiol. Wirkung des Strychnins (Verworn) 488. — Nichtzucker in d. Melasse (Ramm und Momsen) 489. — Physiol. Wirkg. d. Alkine d. Piperidins (Paderi) 588. — Ist Phenolphtaleïn ein unschädliches Mittel zum Kenntlichmachen von Tresterweinen (v. Vámossy) 589. — Einfl. d. Sauerstoffatmung auf d. Strychninwirkung (Osterwald) 688. — Diuretische Wirkg. v. Purinderivaten (Ach) 688. — Pharmakol. Wirkg. d. Digitalisgruppe (Wybauw) 688. — Physiol. Wirkg. d. komprimierten Sauerstoffs (Mosso) 1026. — Wirkg. d. Phloridzins auf d. Nieren (v. Kóssa) 1126.

VI. Gärungschemie und Bakteriologie.

Zellenfreie Gärung (Ahrens) 52. — Labenzyme u. ihre Antikörper (Morgenrot) 390. — Eine Oxydase aus Schinus molle (Sarthou) 53. — Physiologie der Hefe (Duclaux) 54. — Zus. d. Sporen v. Aspergillus Oryzae (Aso) 55. — Chinesische Hefe (Wehner) 55. — Galaktase (v. Freudenreich) 55. — Invertin (Kölle) 390. — Die Rolle, welche das Eisen in d. Schinoxydase zu spielen scheint (Sarthou) 390. — Die Protease d. Aspergillus niger (Malfitano) 391. — Proteolytische Diastase d. Malzes (Fernbach u. Hubert) 391. — Enzym d. Gerste (Windisch u. Schellhorn) 489. 490. 491. — Milchsäuregärung (Epstein) 491. — Schinoxydase (Sarthou) 640. — Baldrian u. Oxydase (Carles) 640. — Hefeendotrypsin (Hahn u. Geret) 641. — Chem. Gärung (de Rey-Pailhade) 729. — Wirkg. v. Mikrosol auf Gärungsorganismen (Lindner u. Schellhorn) 729. — Auftreten und Verschwinden d. Glykogens in d. Hefezelle (Meifsner) 771. 1026. — Eignung der Huminsubstanzen zur Ernährung von Pilzen (Reinitzer) 772. — Intercellulare Ernährung d. Hefen (Kayser) 1027. — Ausgepreßtes Hefezellplasma (Macfadyen, Morris u. Rowland) 1028. — Gegw. d. Invertins (Sucrase) in den Trauben

(Martinaud) 1281. — Kornhefe als Nahrungs- u. Genufsmittel (Rohn) 1281. — Einfluſs d. Kohlensäure auf die Gärung (Ortloff) 1282.
Einige in reifen Käsen gefundene Milchsäurebakterien (Leichmann u. Bazarewski) 56. — Geifseln, Reservestoffe, Kerne u. Sporenbildg. der Bakterien (Meyer) 56. — Holländischer Tabak (Koning) 57. — Nitrifikation (Migula) 57. — Reift d. Hartkäse gleichmäfsig durch d. ganze Masse? (Adametz) 57. — Der Knöllchenorganismus d. Leguminosen (Smith) 58. — Identität d. Milchbacillus u. d. Pneumobacillus von Friedländer (Grimbert u. Legros) 58. — Bacillus pyocyaneus (Kranse) 392. — Bildung v. Essigsäure in Milch (Barthel) 492. — Bakteriologie des Milzbrandbacillus (Malfitano) 641. — Farbstoffbildung d. Bacillus prodigiosus (Kuntze) 729. — Verh. d. Milchbakterien im Milchthermophor (Dunbar u. Dreyer) 730. — Frage d. spontanen Milchgerinnung (Günther u. Thierfelder) 730. — Knöllchenbakterien der Leguminosen (Mazé) 731. — Reduktionsfähigkeit der Bakterien (Wolff) 731. — Salpeterbildg. aus organ. Stickstoff (Omeliansky) 731. — Die Salpeter bildenden Organismen (Omeliansky) 731. — Einfl. organ. Substanzen auf d. Arbeit d. Salpeter bildenden Mikroorgauismen (Winogradsky u. Omeliansky) 731. — Einfl. d. Bakterien auf die Knochenzers. (Stoklasa) 773. 1028. — Gasentwickelnde Kraft v. Bacillus Coli communis (Pennington u. Küsel) 773. — Die Enzyme im Käse (Jensen) 1029. 1127. — Spaltpilzgärungen (Emmerling) 1030. — Milchsäurebakterium des Berliner Weifsbieres (Neumann) 1126. — Bakterienkrankheiten bei Kartoffeln (Jensen) 1158. — Reift der Hartkäse gleichmäfsig durch die ganze Masse? (v. Freudenreich) 1159. 1282. — Reduktion v. Sulfaten in Brackwasser durch Bakterien (Saltet) 1159. 1282. — Variabilität d. Milchsäurebakterien (Schierbeck) 1159. — Bedeutung der Bakteriologie bei der Lebensmittelkontrolle (Heim) 1283.
Wohnungsdesinfektion mit Formaldehyd (Czaplewski) 642. — Alkoholdämpfe als Desinfektionsmittel (v. Brunn) 1160.

VII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Gewinnung keimfreien Trinkw. durch chem. Zusätze (Schumburg) 58. — Darstellg. keimfreien Trinkw. (Schumburg) 203. — Sterilisation v. W. durch Jod, Chlor u. Brom (Kaess) 203. — Gegw. v. Tyrosin in verdorbenen Brunnen (Causse) 203. — Selbstreinigung der Flüsse (König, Grosse-Bohle u. Romberg) 275. — Einw. v. Holzkohle auf die organ. Substanzen d. Wässer (Malméjac) 392. — Sterilisation des Wassers mit Ozon (Weyl) 732. — Verunreinigung u. Selbstreinigung d. Flüsse (Spitta) 1160. — Wasserenteisenung u. Schnellfiltration (Kröhnke) 1283.
Oxydationsverf. zur Reinigung v. Abwässern (Dunbar) 59. — Reinigung städt. Abwässer (Dunbar u. Zirn) 203. — Versuchsreinigungsanlage für städt. Spüljauche (Schmidtmann, Proskauer und Stooff) 204. — Rückblick auf d. Stand der Städteassanierung im verflossenen Jahre (Schmidtmann) 205. — Widerstandsfähigkeit d. Tuberkelbacillen (Musehold) 732.
Gasflammen im abgeschlossenen Raum (Mayer) 60. — Brennbare Gase d. Atmosphäre (Gautier) 205. 393. 732. 921. — Giftigkeit d. Ausatmungsluft (Formánek) 733. — Schwefelsäure in d. Atmosphäre (Ost) 733. — Die Menge v. Ammoniaksalzen u. flüchtigen Säuren in d. Nebeln d. Laboratoriumsluft (Massee u. Stoutjesdijk) 774. — Anw. von Na_2O_2 zur Reinigung d. Brunnen v. CO_2 (Derennes) 774. — Ursprung d. atmosphärisch. Wasserstoffs (Gautier) 1128. — Reinigung eingeschlossener Luft durch Na_2O_2 (Jaubert) 1283. — Regeneration einer begrenzten Luftmenge mittels Natriumdioxyd (Desgrez u. Baltbazard) 1283.
Bestimm. d. Mauerfeuchtigkeit (de Rossi) 61.
Desinfektion mit Typhusbacillen infizierter Badewässer (Babucke) 277. — Desinfekfektion d. tuberkulösen Sputa (Ottolenghi) 733. — Milchsterilisation (Baert) 774.
Bakterien d. sterilischen Milch (Weber) 734. — Verh. pathogener Mikroorganismen in pasteurisierter Milch (Hesse) 735. — Acidität d. Milch (Vieth u. Siegfeld) 922. — Milchthermophor (Kobrak) 1283.
Raffination von Speiseöl (Seidel) 393. — Chem. Einw. d. Schimmelpilze auf die Butter (Hanuš u. Stocký) 922. — Einfl. gewisser Bedingungen beim Buttern auf den Wassergehalt der Butter (Weems u. Bouska) 1128. — Sog. Buttervermehrer (Weems u. Bouska) 1129.

Gärapparat zur Prüfung d. Milch (Epstein) 1161.
Nährwert der Heteroalbumose d. Fibrins (Blum) 735. — Fleischextrakt u. Fleischpepton (Bremer) 985. — Hat Fleischextrakt Nährwert? (Fürst) 1284.
Fischkonserven (Rössing) 206. — Konservieren v. frischen Eiern (Borntträger) 277. — Physostigmin, ein Gegengift d. Curare (Pal) 1031. — Fleischkonserven (Pfuhl) 1284. — Konservenfabrikation (Bischoff u. Wintgen) 1285.
Ein neues Brotbereitungsverfahren (Lebbin) 62. — Säure d. Mehle (Marion u. Manget) 62. — Verbesserungsmehle aus Rufsland (Balland) 923. — Leguminosenbrot (Fanto) 985.
Die flüchtigen Fettsäuren einiger Pflanzenfette (Blumenfeld u. Seidel) 393. — Vers. von Fetten und Fettsäuren im Boden (Rubner) 785. — Best. d. spez. Wärme v. Fettkörpern (Vandevyver-Grau) 923. Cedernnufsöl (v. Schmölling) 985.
Rohfasergehalt d. geschälten Rohkakaos (Filsinger) 394. — Künstl. u. natürliche Pfeffer (Teyxeira u. Ferruccio) 736.
Unters. gänzlich verkohlter vorgeschichtlicher Nahrungsmittel aus Tyrol (Netolitzky) 277. — Eiweifspräparate (Aufrecht) 277.
Erwiderung (Salkowski) 647. 1296. — Verfälschung in d. Schweiz (Kreis) 737. — Jahresber. d. chem. Untersuchungsamtes d. Stadt Altona (Reinsch) 774. — Thätigkeit d. chem. Untersuchungsamtes der Stadt Dresden 1899 (Beythien) 985.
Nahrungsmittelverfälschung im nördlichen Brasilien (Ackermann) 277. — Verfälschung d. gebrannten Kaffees (Bertarelli) 1129.

VIII. Medizinische Chemie.

Acetessigsäure in patholog. Harn (Arnold) 345. — Unters. d. Säuresekretion des Magens (Talma) 346. — Vork. v. eigentümlichen Krystallen in d. Knochen v. Kindern (Stoeltzner u. Salge) 346. — Analyse d. Gehalts einer Kyste d. Mesenteriums (Richaud u. Bonneau) 346. — Makro- u. mikrochem. Rk. d. Fettgewebsnekrose (Benda) 347. — Rhodanverbb. (Treupel u. Edinger) 347. — Pathologische Fette (Taylor) 347. — Pathologie d. Coma diabeticum (Grube) 1030. — Oxydationsprod. d. Glykogens mit Brom (Niebel) 1030. — Gewisse spez. Substanzen in der Pellagra (Babès u. Manicatide) 1030. — Analyse v. Darmsteinen (Gascard) 1031. — Analyse von subkutanen Verhärtungen (Gascard) 1031. — Diurese (Magnus) 1031. — Spermatoxin (Metalnikoff) 1031. — Bestimmung der Phenylschwefelsäure im Harn bei Troponaufnahme (Wendelstadt) 1285. — Dauer d. Hefegärung in zuckerhaltigen Harnen (Lohnstein) 1286. — Erfahrungen über Fersan (Stein) 1286.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Petrolan (Frieser) 278. — Caffeïn (Paul u. Cownley) 278. — Fersan (Jolles) 278. — Verunreinigungen in offizinellen Eisenpräparaten (Grützner) 279. — Beurteilung d. Medizinalweine (Tretzel) 279. — Käufliches Pepsin (Cameron) 279. — Löslichkeit des Scammoniumharzes (Guigues) 279. — Weinsäure in altem Succus Rubi Idaei u. deren Nachw. im Bodensatz d. Rohsaftes (Kaupitz) 279. — Entfernung von Protargolflecken (Zernik) 280. — Gefärbte Gläser (Möller) 589. 1286. — Inversion von Rohrzucker in pharmazeutischen Präparaten (Woltersdorf u. Richtmann) 589. — Alkornocorinden (Hartwich u. Dünnenberger) 590. — Die Pepsine d. Handels u. ihre Best. (Ruffin) 877. — Verh. d. Morphinchlorhydrats im Bittermandelwasser (Schindelmeiser) 877. — Mutterkorn (Meulenhoff) 877. — Sulfoderivate d. p-amido-m-oxybenzoësauren Methylesters (Jacob) 878. — Radix Naregamiae (Hauke) 1129. — Kreosotkapseln (Bougault) 1129. — Im-

prägnierung und Unters. antiseptischer Verbandstoffe (Utz) 1130. 1181.
Arzneimittel, Neue 280. 181. 591. 878. 1130. 1131. 1182. — Tanocol u. Tanninpräparat (Altschul) 590. — Ein neues Nährpräparat „Fersan" (Kornauth und von Czadek) 591. — Keimgehalt d. Eiweifspräparate (Virchow) 591. — Zus. des Crurins (Gaebler) 1182. — Tannopin (Hock) 1287.

X. Agrikulturchemie.

Chlorgehalt in Regenwasser v. Cirencester (Kinch) 1248.
Bedeutung verschied. Gründüngungspflanzen für d. Anreicherung d. Bodens mit Stickstoff (Larsen) 134. — Neue Probleme der Bodenimpfung (Stoklasa) 282. — Wirkung von Nitragin u. Impferde auf Lupinen (Edler) 282. — Wirkung des animalen Düngers auf Moorböden (Hellström) 642. — Wirkung v. gebranntem Kalk u. Mergel auf Sandboden (Tacke u. Immendorff) 642. — Löslichkeit der Phosphorsäure im Hochmoorboden (Minssen u. Tacke) 642. — Bodenunterss. im Tokayer Weingebiet (v. Bittó) 1032. — Best. u. Zus. d. Humus (Rimbach) 1032. — Bewegung des W. und der Salzlsgg. im Boden (Krawkow) 1084. — Wert d. alten Alluvionen als Filter (Malméjac) 1183. — Zus. einiger herzegovinischer u. macedonischer Böden (Busch) 1248.
Veränderlichkeit d. Gew. einiger künstl. Düngemittel beim Liegen an der Luft (v. Wissell) 135. 282. — Vorausbest. d. Rückganges in Superphosphaten (Kaehler u. Martini) 283. — Infizierte phosphorsaure Salze (Borntträger) 283. — Konservierung u. relativer Wert d. Stalldüngerstickstoffs (Rogóyski) 776. — Methodik d. Düngerkonservierungsverss. (Pfeiffer, Mozeik u. Lemmermann) 1032. — Phosphorsäureaufnahme aus Knochenmehl (Jüssen u. Dorsch) 1045*. — Denitrifikation u. Stallmistwirkung (Pfeiffer u. Lemmermann) 1085. — Bewertung des Thomasschlackenmehles (Dafert) 1184; (Dafert und Reitmair) 1183. — Thomasschlacke (Schenke) 1184. — Einfl. d. Verteilung d. Düngers auf seine Wirkung (Pomorski) 1249.
Einfl. d. Düngung auf d. inneren Vorgänge einiger Pflanzen (Müller) 135. — Einw. v. Kalkhydrat auf d. Keimung (Windisch) 592. — Einw. d. Kupfervitriolbeize auf d. Keimkraft d. Saatgetreides (Kittlausz) 648. — Düngungsverss. mit grünen und abgestorbenen Pflanzen u. Pflanzenteilen (Wollny) 776. — Wirkg. verschiedener Kalisalze auf d. Zus. u. den Ertrag d. Kartoffeln (Pfeiffer) 1033. — Einfl. des W. u. d. Düngung auf d. Zus. d. Asche d. Kartoffelpflanze (v. Daszewski) 1086. — Einfl. d. Wassergehalts u. d. Düngung d. Bodens auf d. Produktion u. d. Zus. v. Futterpflanzen (v. Seelhorst, Georgs u. Fahrenholtz) 1087. — Stoffaufnahme zweier Kulturpflanzen (v. 'Sigmond) 1087.
Blutmelasse (Strohmer) 135. — Einfl. d. Gärung auf d. Wert d. Heues (Holdefleifs) 283. — Torfmehlmelassefutter (Woy) 284. — Veränderung d. Olivenpreßlinge bei verschiedener Aufbewahrung (Klein) 284. — Der Roggen als Kraftfuttermittel (v. Knieriem) 394. — Die Saatwicken als Kraftfuttermittel (v. Knieriem) 396. — Wirkg. von Senföl aus Rapskuchen (Sjollema) 592. — Verdaulichkeit einiger stickstoffreien Stoffe v. Futtermitteln (Fraps) 777. — Wert d. Melasse als Futtermittel (Hoppe) 777. — Wert der Melassefuttermittel (Gonnermann) 1034. — Protokoll d. Sitzung d. Futtermittelausschusses 1034.
Fütterungsverss. mit Palmkernkuchen etc. (Ramm, Monsen u. Schumacher) 136. — Fütterungsverss. mit Palmkernschrot (Vieth) 136. — Fütterungsverss. mit Bend-Or-Kuchen (Winberg) 777. — Fettbildg. im Tierkörper bei intensiver Fettfütterung (Henriques u. Hansen) 778.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Natürl. Färbungen d. Mineralien (Woehler) 137; (Nabl) 492. — Prüfung v. Mineralien durch organ. SS. (Bolton) 347. — Das färbende Medium in Rauchquarz (Koenigsberger) 986.

Bemerkungen zu d. krystallographischen Abhandlungen v. G. Linck (Muthmann) 347. — Diamantkrystall (Berwerth) 493. — Optische Orientierung d. Albits (Becke) 493. — Krystallisation d. Schwefels (Brauns) 541. — Krystallographische Abhandlungen (Linck) 986.

Wulfenit v. Sarrabus (Tacconi) 137. — Einw. v. Ammoniumchlorid auf Natrolith, Skolecit, Prehnit u. Pektolith (Clarke u. Steiger) 137. — Zus. d. Sulfohalits (Penfield) 137. — Lasuroligoklas (v. Jeremejew) 137. — Graftonit (Penfield) 137. — Mineralog. Mitteilungen (Milch) 207. — Rubin u. Chromverbb. (Rinne) 207. — Fixation v. Thon in W. durch poröse Körper (Thoulet) 207. — Cerussit v. Rheinbreitbach (Kaiser) 208. — Wismutspat (cerhaltig) in Gangform (Bodenbender) 208. — Steenstrupin (Moberg) 208. — Die physikalisch-chemischen Beziehungen zwischen Aragonit u. Calcit (Foote) 209. — Sogenannter Asbest (Reidemeister) 348. — Interpretation v. Mineralanalysen (Penfield) 348. — Larderellit (d'Achiardi) 348. — Gadolinit (Tschernik) 349. — Vanadinit v. Hillsboro (Goldschmidt) 349. — Thomsonit u. Lintonit (Winchell) 350. — Verwitterung d. Diabases (Watson) 350. — Limonitpseudomorphosen (Raymond) 351. — Markasit (Hamilton) 351. — Entstehung d. brasilianischen Diamanten (Derby) 351. — Pikrotitanit (Whitaker) 351. — Mineralien aus Nord-Carolina (Pratt) 351. — Gediegenes Kupfer v. Franklin Furnace (Wolff) 351. — Gediegen Silber, Quecksilber, Amalgam und Zinnober (Sjögren) 352. — Walleriit (Petrén) 352. — Mineralog. Notizen (Weibull) 352. — Vestanämineralien (Weibull) 352. — Jadeïtit (Mrazec) 353. — Alkalisyenit (Wright) 493. — Kalkspatkrystalle (Polak) 493. — Pyroxen (Pelikan) 494. — Graphit (Staudenmeier) 542. — Arsenikalkies (Scheibe) 542. — Calcit (Knett) 542. — Künstl. Ktypeït (Vater) 542. — Wulfenit (Pelloux) 543. — Fayalit (Lovisato) 543. — Zeagonit (Thugutt) 737. — Pseudomorphosen aus Brasilien (Döll) 737. — Modifikationsänderung d. Boracits (Rinne) 738. — Fedorowit (Viola und Kraus) 738. — Mikroskopische Studien über die Krystallisation des Gipses (Maschke) 739. — Pyroxen Latiums (Zambonini) 739. — Zus. v. Labradorit und Topas (Harker) 740. — Sulvanit (Goyder) 814. 1287. — Chabasit v. Sardinien u. aus dem Granulit v. Striegau (Rimatori) 814. — Tephrit (v. Seyfried) 815. — Monazit (Bowman) 815; (Derby) 815. — Bemerkenswerte Entwickelung v. Kalkspatkrystallen (Penfield u. Ford) 816. — Elastizität u. Härte v. Kieselsäure (Auerbach) 816. — Epidot u. Zoisit (Termier) 817. — Prasem (Termier) 817. — Apatit (Termier) 817. — Carnotit (Hillebrand u. Ransome) 987. — Vork. v. Euphotid in der Nähe von Spezia (Elter) 987. — Caeruleït (Dufet) 1287.

Geologische Chemie.

Deutschlands Kalisalzlager (Lang) 138. — Die Quellen d. Neckarthals in geologisch-chem. Bez. (Dittrich) 740.

Phosphate (Schucht) 138. — Kaolinisierende Einw. d. Wurzeln auf die Feldspate im Erdreiche (Sestini) 138. — Bildungsverhältnisse d. ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stafsfurter Salzlagers (Van't Hoff und Armstrong) 210. — Ganggesteine nahe Portland (Lord) 353. — Prehnit als konstituierender Bestandteil d. metamorphischen Kalksteine (Lacroix) 353. — Vulkanfelse d. Somaliprotektorats (Gennes u. Bonard) 494. — Ausscheidung v. Titaneisenerzen in basischen Eruptivgesteinen (Vogt) 818. — Nephelinfelsen (Lacroix) 819. — Ischler Salzbergschlamm (Wiener) 1185. — Geologie d. böhm. Mittelgebirges (Hibsch) 1287. — Chem. Klassifikation d. Eruptivgesteine (Osann) 1288. — Genesis d. Chromeisenerzlagerstätte bei Kraubat (Ryba) 1288.

Rumänische Erdöle (Edeleanu und Filiti) 139. — Rasche Umwandlung v. Holz in einen anscheinend fossilen Brennstoff (Arth) 1289.

Schwefelw. aus einer Quelle bei Tanto (Nebel) 139. — Mineralw. d. Parkquelle von Evaux-les-Bains (Bonjean) 139. — Mineralw. d. Quelle Brault n° 3 v. Sailsous-Couzan (Bonjean) 140. — Marienbader Rudolfsquelle (Grimm) 211. — Der neue kohlensäurereiche Nauheimer Thermalsoolsprudel, Quelle Nr. 14 (Lepsius u. Schott) 211. — Salz d. Sees Djouvan

Tubé (Markownikoff) 543. — Unters. d. Kiedricher Sprudels (Fresenius) 820. — Analyse d. Thermalwässer vom Djebel Aehkel (Puanx) 1185. — Die Gasteiner Thermen (Ludwig u. Panzer) 1186. 1290. — Die Therme v. Monfalcone (Ludwig u. Panzer) 1186.
Meteorit v. Oakley (Preston) 140. — Steinmeteorit v. Allegan u. Meteoreisen v. Mart Texas (Merrill u. Stokes) 987.

XII. Analytische Chemie.

Allgemeines.

Abegg-Herz'scher systematischer Gang zur Erkennung u. Trennung d. Säuren (Fresenius) 1131.

Apparate.

Neues Gärungssaccharimeter für unverdünnte Harne (Lohnstein) 62. — Aufsatz zum Gebrauche bei Stickstoffbest. nach d. Kjeldahl'schen Methode (Mehring) 140. — Bürette für genaue Gasanalyse (White) 396. — Glykosimeter (Yvon) 444. — Péligotabsorptionsapp. (Pannertz) 495. — App. zur Best. des Sauerstoffs in Gasgemengen (Chlopin) 495. — Goochtiegel (Heraeus) 543. — Olacidimeter (Mastbaum) 779. — Absorptionsapp. zur Unters. v. äther. Ölen (Chapman u. Burgess) 779. — Prüfung des Speisew. auf Zuckergehalt mit α-Naphtol (Kreidl) 779. — Best. d. Heizwertes d. festen Brennstoffe (Antony u. di Nola) 988. — Urometer (Job) 1212.

Reagenzien.

Indikator Luteol (Autenrieth) 63. — Reine Salzsäure als Reagens (L'Hôte) 285. — Vork. v. Indikatoren in d. Natur (Fraps) 878.

Optische Analyse.

Nachw. d. Metallsalze mittels d. Absorptionsspektralanalyse (Formánek) 741.

Elementaranalyse.

Gasanalyse.

Neuere Apparate zur Essengasanalyse 140. — Gasometrische Analyse (Moerk) 593.

Bodenanalyse.

Wasseranalyse.

Technik d. bakteriologischen Wasserunters. (Abba) 741. — App. zum Fassen v. W. aus bestimmten Tiefen (Malméjac) 1034. — Best. d. oxydierbaren Substanzen im W. (Ruppin) 1088. — Best. d. Luft im W. (Pellet) 1088. — Best. d. Härte d. W. (Morpurgo) 1186; (Carnevali) 1212.

Elektrolyse.

Elektroanalyse (Neumann) 64. — Anw. d. Netzelektroden in der Elektroanalyse (Paweck) 1035; (Küster) 1213. — Elektrolytische Metallfällung (Winkler) 1212.

Maßanalyse.

Titerstellung d. Normalsäuren (Thiele u. Richter) 64. — Vorsichtsmaßregeln bei acidimetrischen Best. (Magnier de la Source) 64. — Acidimetrie (Astruc) 143. — Jodometrische Unterss. (Joergensen) 211. — Alkalimetrie und Acidimetrie (Astruc) 211. — Neuer Indikator für d. Acidimetrie (Wolff) 820. 1089. 1187. — Ferrisalicylat als neuer Indikator für d. Acidimetrie (Courtonne) 820; (Pozzi-Escot) 1089. — Kontrolle d. Normallaugen u. -säuren (Borntträger) 989.

Mikroskopische Analyse.

Vorbereitung von Mehlproben zur mkr. Unters. (Woy) 286.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Metalloide.

Best. d. Ozons (Brunck) 286. 1213. — Ozon (Ladenburg) 889. — Best. d. Sauerstoffs im Kupfer (Archbutt) 1089.
Best. v. SO_2 mit Jod (Griffin) 64. — Selen und Tellur (Keller) 143. — Best. der Schwefelsäure bei Ggw. v. Eisen (Küster u. Thiel) 1290.
Best. v. Chlor im Magen (Meillère) 65. — Best. d. Perchlorats in d. Alkalinitraten (Blattner u. Brasseur) 780. — Chlornachw. in offizineller Benzoësäure (Rupp)

780. — Best. v. Chlorid, Chlorat u. Perchlorat nebeneinander (Blattner u. Brasseur) 820.
Analyse d. Meeralgen (Cuniasse) 286. — Bestimmung d. Jodoformgehaltes in Verbandstoffen (Lehmann) 397. — Best. d. Hypojodite u. Jodate (Orton u. Blackman) 496. — Nachw. d. Jodsäure (Reichard) 544.
Nachw. v. Fluor in d. Weinen (Paris) 143.
Destillation v. Ammoniak bei d. Stickstoffbest. (Benedict) 143. — Vergleichende Stickstoffbest. im Salpeter (v. Wissell) 144. 212. 1161. — Gasometrische Best. d. Nitrite (Gailhat) 397. — Nachw. d. Salpetrigsäure in W. (Mennicke) 444. — Analyse d. Salpetersäure (Van Gelder) 444. 643. — Kjeldahl's Stickstoffbest. (Vogtherr) 781. — Best. d. Salpetersäure im W. (Kostjamin) 878. — Best. der Nitrite (de Koninck) 1089; (Pellet) 1089. — Stickstoffbest. im Salpeter (Boettcher) 1161. — Best. d. Stickstoffs (Baucher) 1161. — Best. d. Proteïnstickstoffs in Pflanzensubstanzen (Fraps u. Bizzell) 1290.
Best. d. Phosphorsäure (Pellet) 444. — Best. v. Phosphor in Stahl (Ibbotson u. Brearley) 643. — App. zur Vorausbest. des Rückganges in Superphosphaten (Schucht) 820. — Best. d. Phosphorsäure (Sherman u. Hyde) 1035. — Maßanalytische Best. d. phosphorigen Säure (Kühling) 1132. — Thomasschlacke u. Best. ihres Phosphorsäuregehaltes (Papež) 1213. — Nachw. v. Mineralphosphat in Thomasschlacke (v. Lorenz) 1213.
Verfälschung u. Analyse arsenhaltiger Insektenvertilgungsmittel (Haywood) 781. 1035. — Jodometrische Best. d. Arsensäure (Gooch u. Morris) 820. 1035. — Freie arsenige Säure im Parisergrün (Hilgard) 1035. — Biochem. Arsenrkk. (Marpmann) 1187.
Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen u. Stahl (Sargent) 144. — Bestimmung v. Alkalicarbonaten neben Dicarbonaten (Cameron) 212. — Bestimmung von Kohlenstoff u. Schwefel im Stahl (Blount) 287. — Best. v. Kohlenstoff in Stahl (Auchy) 397. — Best. v. Kohlensäure (Divine) 742. — Best. d. atmosphärischen CO_2 (Walker) 782. 1214. — Volumetrische Best. v. Kohlenoxyd im Leuchtgas (Smits, Raken u. Terwogt) 989. — Kohlenstoffbest. in Eisen u. Stahl (Göckel) 1036. — Best. v. Kohlenstoff im Ferrochrom (Blair) 1291.
Die neueren Bestimmungsmethoden d. Borsäure (Beermann) 213. — Einw. v. CO_2 auf Bariumborate (Morse u. Horn) 643. — Best. d. Borsäure (Wolff) 688.
Aufschließen schwer-, bezw. unlöslicher Verbb. durch Erhitzen derselben mit Ammoniumsalzen (Besemfelder) 65
Jodometrische Best. v. Wasserstoffperoxyd (Rupp) 213.

Metalle.

Diphenylcarbazid als Reagens für Metallverb. (Cazeneuve) 435. 645. 688. 782.
Analyse v. Salzgemengen (Winkler) 989.
Best. v. Jodkalium (Barrie) 445. — Darst. v. Natriumkobaltidnitrit (Biilmann) 496. — Best. d. Alkali in Seifen (Henriques Mayer) 593. — Best. v. Kalium (Wavelet) 689; (Adie u. Wood) 782. — Platintiegel (Koenigsberger) 689. — Best. d. Kali durch Phosphormolybdänsäure (Raulin) 821. — Abgekürzte Methode d. Kalibest. (Neubauer) 990.
Best. d. Thalliums (Thomas) 65.
App. z. Best. v. Ammoniak (Weston) 742.
Unters. v. Calciumcarbid (Caro) 65. — Kalk u. Schwefelsäure bei d. photometrischen Methode (Hinds) 144. — Best. d. Kalkes neben Eisenoxyd u. Thonerde (Blum) 144. — Trennung v. Barium, Strontium u. Calcium (Küster) 544. — Analyse d. Kalkböden v. Monferrato u. Best. d. Kalksteine (Martinotti) 593. — Best. v. Kalk (Hess) 742. — Rasche Best. d. Kalkes in Hochofenschlacken (Ulke) 1187.
Berichtigung zu d. Abhandlung: Qualitativer Nachw. v. Ba, Sr u. Ca (Dumesnil) 145.
Best. v. Al_2O_3 u. Fe_2O_3 in natürl. Phosphaten (Veitch) 145. — Best. d. Al (Allen u. Gottschalk) 1162. — Nachw. d. Alauns im Weine (Lopresti) 1216.
Best. d. Cers (v. Knorre) 398.
Maßanalytische Best. d. Chromsäure durch arsenige Säure (Reichard) 398. — Einw. v. Natriumthiosulfat auf Metallsalze (Faktor) 594. — Analyse d. Chromeisenerzes nach d. Boraxmethode (Mac Ivor) 742. — Einw. v. Kaliumbichromat auf Kaliumjodid bei Ggw. v. Schwefelsäure (Seubert u. Henke) 1291. — Jodometrische Best. d. Chromsäure (Seubert) 1291.
Best. d. Eisens in Puddelschlacken (Blum) 145. — Polierrot (Munkert) 145. — Best. v. Pyrrhotin in Pyriten (Carpenter) 1036. — Best. oxydulhaltigen Eisens (Hillebrand u. Stokes) 1036. 1292. — Eisenbest. in hochprozentigem Ferrum oxydatum saccharatum (Göhlich) 1162.
Ferrocyantitration des Zinks (Miller u. Hall) 146. — Best. v. Zink (Meade) 398. — Unters. v. Zinkstaub (Fränkel) 399. — Best. d. Zinks (Dakin) 496. — Best. d. Zinks als Sulfat (Euler) 742.
Maßanalytische Best. d. Mn (Mignot) 65. — Best. d. Mn u. Cr in Wolframlegierungen (Ibbotson u. Brearley) 1187.

Best. von Kobalt (Moore) 645. 644. — Trennung d. Kobalts v. Nickel mittels Persulfaten (Mawrow) 748. — Trennung v. Ni u. Co (Browning u. Hartwell) 1036. 1292.
Darst. v Kaliumxanthat (Campbell) 147. — Sulfide u. Tartrate v. Ni u. Co (Tower) 743.
Elektrolytische Best. d. Bleies im Sulfat u. Chromat (Marie) 213. — Analyse d. Blei- u. Zinnerze (Mennicke) 287. 445. 594. 399. — Best. d. Bleies (Gueroult) 1163. — Best. d. Bleigehaltes in d. Wäscheabgängen d. kgl. Friedrichsgrube (Langer) 1188. — Best. d. Bleies im Bleiglanz (Willenz) 1292.
Nachw. v. Quecksilber im Harn (Jolles) 66. 288. — Trennung u. Best. d. Hg als Oxalat (Peters) 147. 544. — Maßanalytische Bestimmungsmethode d. Quecksilberchlorids (Rupp) 213. — Best. v. Quecksilber im Harn (Farup) 218. — Titration v. Quecksilber durch Natriumthiosulfat (Norton jr.) 399. 544. — Best. d. Sublimatgehalts in Verbandstoffen (Utz) 690. — Best d. Quecksilbers im Urin (Werder) 690; im Harn (Malkes) 990.
Best. d. Silbers (Andrews) 879.
Analyse d. Phosphorkupfers (Borntträger) 690. — Maßanalytische Best. d. Cu (Parr) 1037. — Nachw. d. Kupfers (Bellocq) 1132. — Maßanalytische Best. d. Kupfers (Peters) 1292.
Einw. v. Natriumthiosulfat auf Wismutsalze (Faktor) 67. — Elektrol. Best. v. Wismut (Balachowsky) 544.
Elektrolyt. Best. d. Kadmiums (Balachowsky) 690.
Wolframprobe (Borntträger) 691. — Best. v. Wolfram in Erzen (Bullnheiner) 991. — Trennung v. Wolfram- u. Molybdäntrioxyd (Ruegenberg u. Smith) 1293.
Molybdänbest. im Eisen (Dochler) 288.
Analyse titanhaltiger Eisenerze (Baskerville) 147.
Kalorimetrische Best. d. Vanadins (Maillard) 214.
Analyse v. Zinngeräten (Mainsbrecq) 743.
Best. d. Goldes in tellur- u. schwefelhalt. Mineralien (Girard) 691. — Trennung d. Goldes v. Arsen, Antimon, Tellur bei d. Verarbeitung goldhaltiger Erze (Diether u. Merz) 799*. 800*. — Probieren v. kupferhaltigen Materialien auf Gold u. Silber (Goldshall) 992. — Best. d. Goldes u. Silbers in Kupferbarren (Van Liew) 992. — Best. v. Gold u. Silber in Pyriten (Buddëus) 1163.

Analyse organischer Verbindungen.

Allgemeines.

Oxydation organ. Substanzen mit Chromsäure (Darmstädter) 782.

Reagenzien.

Das Caro'sche Reagens (Bamberger) 400. — Unters. v. Pepsin (Macquaire) 497. Modifizierung d. Welmans'schen Reakt. (Geuther) 879. — p-Nitrophenol als Indikator (Spiegel) 993. — Millon'sche Rk. (Vaubel) 1214.

Reaktionen.

Die Ehrlich'sche Diazork. (Wesenberg) 67. — Natur der Klunge'schen Aloërkk. (Schaer) 214. — Diazork. einiger Morphinderivv. (Carcano) 288. — Reaktion auf Gelatine u. Hausenblase (Henzold) 744. — Neue Farbenreakt. d. Alkohols (Grassini) 821. 1293. — Rkk. v. Farbstoffen (Van den Driessen) 1037. — Halphensche Farbenrk. (Oilar) 1164. — Neue Farbenrk. für Citral (Bourgess) 1164. — Farbenrkk. v. Citrophen, Phenacetin, Methacetin. Acetanilid u. Exalgin mit Kaliumpermanganat (Maas) 1215. — Neuere Nährpräparate (Ehrmann und Kornauth) 1284.

Prüfung.

Prüfung v. Kreosot (Hall) 288. — Aufklärung d. Halphen'schen Farbrk. (Raikow) 400. — Prüfung v. Kreosot (Hafner u. Kreissl) 497. — Myrrha (Hauke) 497. Prüf. d. offizin. Benzoësäure auf Chlor (Süfs) 545. — Prüfung d. Himbersaftes (Schneider) 594. — Analyse von Teer (Fabris) 595. — Künstliche Terpentine (Fabris) 595. — Pepsin (Frerichs) 782.

Nachweis.

Nachw. fremder Farbstoffe in Tomatenkonserven (Halphen) 68. — Nachw. v. Salicyls. bei Gegenw. v. Citronensäure (Langkopf) 147. 596. 597. — Nachw. pflanzl. Öle (Soltsien) 289. — Merkurisalicyls. u. d. Millon'sche Rk. (Lintner) 498. — Nachw. v. Urobilin in Harn (Roman u. Delluc) 498. — Salicylsäurenachweis (Süfs) 545. — Nachw. von Salicylsäure bei Gegenw. v. Citronensäure (Klett) 545; (Conrady) 596. — Nachw. von Abrastol im Wein (Pintus) 596. — Nachw. von Natriumcarbonat in d. Milch (Süfs) 596. Nachw. von Salicylsäure (Gerock) 597; im Wein (da Silva) 645. 1164. — Sulfonat (Vitali) 646. — Rotweinfarbstoff (Truchon) 691. — Nachweis v. Indican im Harn (Klett) 692. — Nachweis des Stärkezuckers im Wein (Delle) 744. — Nachw. von Wurstgift (Schütte) 744. — Nachw. von Teerfarbstoffen in Fruchtsäften (Winton) 783. — Die Breinl'sche Rk. zum Nachw. v. Sesamöl (Vandevelte) 783. — Best. v. Metakresol

(Raschig) 783. — Nachw. v. Aldehyd in Gärungsessig (Böttinger) 821. — Nachw. d. Saccharins u. d. Salicylsäure (Riegler) 880. — Nachw. von Zucker im Harne (Margulies) 1188. — Kirschsaft i. Himbeersaft (Kaupitz) 1189. — Nachw. von Cystin i. verunreinigten Wässern (Molinié) 1215. — Häminkrystalle (Richter) 1215. — Fehlerquelle beim Nachw. d. Salicylsäure im Wein (Pellet) 1293. — Nachw. v. Methylalkohol i. Gemischen (Mulliken u. Scudder) 1294. — Ferrosalicylat als Indikator für d. Acidimetrie (Gerock) 1294.

Quantitative Bestimmungen.

Best. d. Wismuts (Gaebler) 597.

Zerstörung organ. Substanzen mit Chromylchlorür (Pagel) 784. — Kryoskopische Prüfung d. Arzneimittel (v. Pohl) 1294. — Best. der Trockensubstanz (Lasne) 1294.

Best. d. Glykogens nach Austin (Pflüger) 68. — Best. der Harnsäure (Jolles) 68. Humus (Emery) 148. — Best. d. Glykogens nach Külz (Pflüger) 214. — Best. der Alkaloide mittels titrierter Jodlsg. (Scholtz) 214. — Maßanalytische Best. d. Pflanzenalkaloide (Kippenberger) 289. 445. 500. 745. — Erwiderung auf vorstehende Bemerkungen Lebbin's (Beck) 290. — Best. d. Cellulose (Lebbin) 290. 693. — Best. de Glykogens nach der Methode v. Pflüger u. Nerking (Pflüger) 291. 647. — Best. d. Furfurals (Cormack) 401. 647. — Best. d. Glutens im Mehl (Marion u. Manget) 445. — Best. des Gehalts der Pflanzen an Zellwandbestandteilen u. Cellulose 499. — Glycyrrhicinbest. im Succus liquiritiae 501. 745. — Quantit. Best. d Äpfelsäure (Hilger) 597. — Best. d. Weinsteins im Wein (Magnier de la Source) 692. — Best. d. Aldehyde mittels Hydrazinen (Hanuš) 692. — Best. der Milchsäure (Jean) 692. — Best. d. Saccharins in d. Getränken (Delle) 744. — Polarimetr. Best. v. Campher (Leonard u. Smith) 745. — Abscheidung u. Best. v. Colchicin (Gordin u. Prescott) 784. — Blau-Best. in ausgebrauchter Reinigungsmasse (Nauss) 785. — Best. d. flüchtigen Fettsäuren in Butter (Seyda) 785. — Best. d. Jodoforms in Verbandstoffen (Frerichs) 785. — Quantitative Best. v. Glykogen (Lebbin) 880. — Eiweißbest. (Barnstein) 1037. — Best. d. Essigsäure (Delfino u. Miranda) 1038. — Quantitative Fällungsverhältnisse verschiedener Proteïnfällungsmittel (Schjerning) 1132. — Best. d. flüchtigen Schwefelverbb. in Spiritus Cochleariae (Cohen) 1132. — Best. d. wahren Stärkegehaltes d. Kartoffeln (Baumert u. Bode) 1134. — Best. d. Vanillins neben Piperonal (Hanuš) 1164. — Best. d. m-Kresols in Kresolgemischen (Ditz) 1165. — Best. d. Protokatechusäure (Imbert) 1215. — Unters. v. Wachs (Dieterich) 1295. — Antwort auf d. Erwiderung v. Salkowski (Pflüger) 1296.

Best. d. reduzierenden Zucker (Pellet) 68. — Optische Best. d. Zucker i. d. Weinen (Rocques) 69. 291; in d. Rübe (Kovář) 148; in diabetischem Harn (Troeger u. Meine) 215. — Tabelle z. Ermittelung der d. gewogenen Milligrammen Kupferoxyd entsprechenden Kupfermenge (Fernau) 148. — Physiologie d. Glykogens (Nerking) 291. — Unterss. über Karamel (Stolle) 401. — Analyse der Zuckerstoffe (Halphen) 401. — Best. d. Dulcins in Nahrungsmitteln (Bellier) 822. — Best. d. Zuckerarten b. Ggw. v. Dextrin (Bianchi) 822. — Zus. u. Unters. der Cichorienwurzel (Wolff) 822. — Unters. von Zucker für das Laboratorium des französischen Finanzministeriums (Mascart) 1189.

Saure Milch (Richmond u. Harrison) 69 — Rasche Analyse der Milch (Guillot) 291. — Veränderlichk. d. Milchtrockensubst. (Reinsch u. Lührig) 693. — Milchtrockensubstanz (Ambühl) 993. — Best. v. Fett in versüßter kondensierter Milch (Geisler) 1038. — Prüfung d. Rahms (Eckles) 1165.

Zus. der Butterfettes 292. — Jodzahl der Fette (Tortelli u. Ruggeri) 598. — Trenn. d. Ölsäure von anderen ungesätt. Säuren (Farnsteiner) 694. — Zus. von Butter (Faber) 746. — Einw. v. Natriumalkoholat auf Fette (Bull) 993.

Butter v. verschiedenen Ländern (Estcourt) 70. — Grundlagen d. refraktometrischen Butterunters. (Partheil u. von Velsen) 215. — Prüfung d. Butter (Hummel) 402. Best. d. Fettes in kondensierter Milch (Farrington) 881. — Mikroskopische Identifikation d. Butter (Crampton) 1038. — Cocosfett in Margarine u. Butter (Indemans) 1134.

Fettbest. in d. Molkereiprodd. (Lindet) 70. — Leinölanalyse (Mac Ilhiney) 70. — Jod- u. Bromzahlen v. Ölen u. Fetten (Williams) 70. — Best. d. Glycerins in d. Fetten u. Seifen (Jean) 293. — Sesamöl (Utz) 293. — Best. d Fettes in kondensierter Milch (Leach) 786. — Fettbest. in feinpulverisierten Substanzen (Welmans) 786. — Analyse d. Wollfettes (Bornträger) 881. — Dunkle pechartige Rückstände d. Destillation von Erdölen, Fetten u. Fettsäuren (Holde u. Marcusson) 1135. — Zähigkeitsbest. von Erdölrückständen auf dem Engler'schen

App. (Holde u. Stange) 1136. — Fettbest. in d. Kotanalyse (Oefele) 1137. — Öl u. Talg v. Stillingia Sebifera (Fortelli u. Ruggeri) 1295.
Best. d. freien Alkalis in Seifen (Divine) 1038.
Best. d. Weinextraktes (Viard) 446. — Weinanalyse (Bolm) 1166. — Best. der Trockensubstanz in d. Weinen (Carpentieri) 1216. — Nachw. v. freier Schwefelsäure im Wein (Carpentieri) 1216. — Neue Weinfarbstoffe (Bellier) 1296.
Unters. d. Paprika (Gregor) 446. — Verfälsch. d. gemahl. Pfeffers (Rau) 446.
Best. d. Harnstoffs im Harne (Jolles) 149. Reduktionsvermögen v. normalem Harn (Long) 402. — Hippursäurebestimmung (Blumenthal) 447. — Einfl. d. Glucose auf die Best. d. Harnstoffs (Garnier u. Michel) 502. — Best. der Harnsäure (Belloeq) 647. — Best. d. Amidosäurestickstoffs im Harn (Pfaundler) 694.
Analyse d. Casseler Brauns (Borntträger) 294. — Best. von Strychnin (Farr u. Wright) 545. — Fällbarkeit d. Harnsäure durch Chlorbarium (Jolles) 694. — Künstl. Färbung v. Orangen (Pum und Micko) 1297.
Wertbest. d. Opiums (Gordin) 599.
Quantit. Best. d. Santonins (Thaeter) 647.
Best. d. Säuren in d. Gerbbrühen (Jean) 1298.
Best. des ätherischen Oles in Drogen und Gewürzen (Neumann-Wender u. Gregor) 215. — Unters. von Limonadeessenzen (Wender u. Gregor) 447. — Refraktometrische Unters. ätherischer Öle (Utz) 746. — Analyse v. Guttapercha (Borntträger) 881. — Säure- u. Verseifungszahlen einiger Kopale (Lippert u. Reisiger) 1166. — Wertbest. der Harze (Dietrich) 1166.
Nachw. v. Kirschsaft im Himbeersaft (Langkopf) 448. — Unters. von Bienenwachs (Werder) 1216. — Analyse der Steinkohlenbriketts (Le Roy) 1298.

Gerichtliche Analyse.

Bestandteile d. Digitalis (Vitali) 881. — Erkennung von Bariumverbb. als Gifte (Vitali) 994. — Unterscheidung v. Rost- u. Blutflecken (Vitali) 1189. — Verdaulichkeit eines verschluckten Bankbillets (Van Ledden-Hulsebosch) 1217. — Hämatoporphyrinprobe (Ipsen) 1217.

Technische Analyse.

Prüfung d. Tafelleimes (Kissling) 408. — Mauerfeuchtigkeitsbest. (Ballner) 502. — Best. d. ursprüngl. Titers einer gefärbten Seide (Gianoli u. Zappa) 545. — Cementprüfung (Klein und Peckham) 648. — Prüfung v. Metallwaren auf Versilberung (Munkert) 695. — Brikettepech (Klimont) 787. — Prüfung d. Leimes (Heinemann) 995. — Technische Knochenfettanalyse u. -gewinnung (Mennicke) 1166.

XIII. Technische Chemie und Patente.

Allgemeines.

Verdampfen u. Destillieren v. Fll. (Theisen) 791*. — Reinigung v. Gasen (Theisen) 826*. — Trockene Reinigung, bezw. Wiederbelebung von Kontaktsubstanzen (Akt.-Ges. für Zinkind. und Schroeder) 1090*.

Apparate.

App. zum Abtreiben ohne Muffel (Schmelck) 353. — App. zur elektrolyt. Herst. von Bleichflüssigkeit (Stelzer) 510*. — Aluminiumapp. (Heraeus) 599. — Leistung von Dampfkesseln (Bunte) 695. — Vorrichtung zum ununterbrochenen u. selbstthätigen Abscheiden eines in einer Fl. suspendierten oder gebundenen Körpers (Pfleiderer) 829*.

Trockenvorrichtungen.

Kälte- und Eiserzeugung.

Bergbau.

Salinenwesen.

Elektrochemie.

Elektrolytische Darst. von Chromoxyd (Street) 151*. — Oxydation organ. Substanzen mit Chromsäure im elektrolyt. Bade (Darmstädter) 151*. — Elektrolytisches Verf. zur Gewinnung von Metallen (Hilberg) 151*. — Elektrolytische Behandlung v. Nichtelektrolyten (Böhringer u. Söhne u. Messinger) 151*. — Darst. von Bleidioxyd (Blumenberg jr.) 151*. — Darst. von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse (Imhoff) 152*. — Elektrolytischer Prozeß zur Zers. d.

Alkalichloride (Rhodin) 216. — Aufarbeitung d. verbrauchten wirksamen M. elektrischer Sammler (Akkumulator- u. Elektrizitätsw. etc.) 606*. — Elektrolyse v. W. (Schmidt) 606*. — Elektrolyse d. Alkalichloridlagg. (Häussermann) 746. — App. zur Ausführung der durch Patent 76047 geschützten Elektrolyse v. Salzlagg. (Hargreaves) 794*. — Diaphragmenelektrode (Hargreaves) 826*. — Reinigen v. Metalloberflächen (Ver. Elektrizitäts-Akt.-Ges.) 826*. — Elektrolyse v. Alkalisalzen unter Anw. einer Quecksilberkathode (Müller) 890*. — Elektrodeneinrichtung (The General Electrolytic etc.) 995*. — Elektrodensystem (Eycken, Leroy u. Moritz) 1090*. — Elektrolytische App. (Haas u. Oettel) 1091*. — Nutzbarmachung d. natürlich vorkommenden Carnallits für d. elektrolytische Herst. v. Magnesium u. Chlor (Aluminium- u. Magnesiumfab.) 1096*. — Anoden für d. elektrolyt. Darst. d. Alkalien (Weightmann) 1137. — Galvanisches Element (Kaiser) 1142*. — Galvanische Batterie (Rawson) 1142*. — Anodenträger für galvanische Bäder (Kugel u. Steinweg) 1220*. — Herst. feuerfester Gegenstände (Deutsche Gold- u. Silberscheideanst. etc.) 1220*.

Technologie des Wassers.

Salzbestandteile v. Kesselw. (Cribb) 503.

Wasser- und Abwässerreinigung.

Lüftung von Abwässern (Dibdin u. Thudichum) 449. — Reinigung von W. und anderen Fll. (Fischer) 1004*. — Enteisenen v. Grundw. (Oesten) 1090*.

Filter.

Schlauchfilter (Péraud) 882*. — Filter (Hanspach) 882*. — Filterschichten in Bierfiltern (Fromme) 927*. — Wasserfilter (Sellenscheidt) 927*. — Filterelemente (Sellenscheidt) 927*. — Überziehen von Asbestfiltergeweben (Kommanditges. etc.) 1192*.

Metalloide.

Fabrikation v. Sauerstoff (Schaefer) 354; (Kassner) 505. — Schwefelsäuredimethylester (Akt.-Ges. Anilin, Berlin) 614*.

Darst. v. Schwefelsäuren (Sébillot) 227*; von Schwefelsäureanhydrid (Farbwerke) 227*; eines neuen Oxydationsmittels aus Persulfosäure (Badische) 228*. — Schwefelsäurefabr. (Meyer) 449. — Tangentialsysteme (Meyer) 599. — Salze d. hydroschwefligen Säure (Badische) 614*. — Darst. von Schwefelsäureanhydrid (Badische) 792*. 793*; von schwerl., bezw. unl. Hydrosulfiten (Grossmann) 793*. — Petroleumabfallschwefelsäure (Mennicke) 1039.

Gewinnung reiner, insbesondere arsenfreier Salzsäure (Harkort'sche Bergwerke und Chem. Fab.) 227*. — Darst. von Chlor aus Chlormagnesium (Nef) 228*; von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse (Imhoff) 449; von Ammoniumperchlorat (Miolati) 462*; von Salzsäure (Pataky) 882*; von Sulfaten und Chlor aus Chloriden (Clemm) 1222*.

Darst. von Fluornatrium (Rickmann u. Rappe) 228*. — Verwertung d. Fluorgase d. Superphosphatfabrikation (Elschner) 823.

Darst. v. Salpetersäure (Glock) 228*.

Herst. v. Ammoniak aus Chlorammonium u. Magnesia (Naef) 1221*. — Gewinnung v. Ammoniak aus Seeschlick (Deutsche Ammoniak etc.) 1221*.

Darst. von Phosphorsäureanhydrid (Goldschmidt) 228*. — Gewinnung v. Phosphor aus Phosphaten u. anderem phosphorhaltigen Material (Electric Reduction Co.) 792*.

Doppelsalze d. Wismuts mit Milchsäure u. Gerbsäure (Soc. Chim. des Usines du Rhône) 551*.

Gewinnung v. reinem Graphit (Langbein) 227*. — Cyanverbb. (Bueb) 702*. — Darst. v. Cyaniden (Frank) 1222*; aus Carbiden (Frank) 1222*. — Reinigung v. Salzsoole (v. Glenck, Kornemann u. Co.) 1223.

Gewinng. v. Borsäure (Douilhet u. Co.) 228*.

Alkalien und Salze leichter Metalle.

Erzeugung v. Heizgas (Woods u. Byrom) 607*.

Darst. von Ätzalkalien, alkal. Erden oder deren Aluminaten (Projahn) 606*.

Verwertung d. Calciumcarbonatrückstände bei d. Ätzalkalifabrikation (Stürcke) 608*.

Reinigen v. Alkalicyaniden (Wilton) 880*.

Darst. v. Calciumcarbid (Leede) 702*.

Darst. von Bariumoxyd und Bariumsulfid (Bradley u. Jacobs) 606*.

Glas- und Thonwaren.

Beurteilung d. Glases auf stöchiometrischer Grundlage (Zulkowski) 924. — Chem. Zus. u. elektrische Eigenschaften d. verschiedenen Glassorten (Gray u. Dobbie) 1137.

Färben v. Gips (Vanino) 827*. — Herst. eines langsam bindenden Gipses (Viotti) 1220*.

Phosphate, Dünger.

Darst. v. citratl. Alkalicalciumphosphaten (Hafslacher) 229*. — Aufschliefsen von Phosphaten (Schroeder, Fernandes-Krug u. Hampe) 1094*.

Cemente, Kitte, Baumaterialien.

Natürl. und künstl. Puzzolane (Giorgis u. Alvisi) 216. — Verh. hydraulischer Bindemittel im Seew. (Gary) 450. — Darst. von Portlandcement (Dame) 507*. — Künstl. Puzzolane (Rebuffat) 824. — Konst. der hydraulischen Cemente (Rebuffat) 824. — Einw. von Meerw. auf Puzzolanemörtel (Rebuffat) 824; von Pferdejauche auf Portlandcement (Gary) 1039. — Einfl. v. Si-Stoffzusatz auf das Abbinden v. Portlandcement (Burchartz) 1039. — Veränderungen von Cementen in bezug auf Abbindezeit (Gary) 1137. — Hydratationsrkk. (Rohland) 1138.

Gewinnung v. Cyanprodd. aus Gasen der trockenen Dest. (Bueb) 827*.

Salze schwerer Metalle.

Darst. v. Eisenoxydsulfat aus Schwefelkies (Meurer) 226*. — Natriumbichromat (Wedekind u. Co.) 551*. — Darst. von Eisenoxyd und anderen Metalloxyden (Schroeder u. Stadelmann) 798*. — Herst. von Eisenoxydulsulfat aus Schwefelkies (Meurer) 927*. — Darst. v. Chromoxydulsalzen (Böhringer u. Söhne) 1228*.

Aufschliefsung v. zink- u. bariumhaltigen Bleischlacken (Chem. Fab. Marienhütte) 606*. — Herst. von Kupferoxydammoniaklegg. (Bronnert, Fremory u. Urban) 1224*.

Metallurgie.

Allgemeines.

Metallurgie auf d. Basis d. Aluminiums (Matignon) 216.

Aufbereitung.

Apparate.

Eisen.

Darst. u. Verw. v. schwefelfreier, mineralischer Wolle (Elbers) 218. — Herst. v. Phosphoreisen (Wiecsorek) 606*.

Chem. Konstitution d. Stahls (Carnot und Goutal) 505.

Übrige unedle Metalle.

Elektrolyt. Zinkgewinnung (Rontschewsky) 450. — Abscheidung v. Zinkoxyd und Zinkcarbonat aus Zinklegg. (Rigg) 1252*.

Trennung v. Kobalt u. Nickel (Coehn u. Salomon) 226*. — Nickelextraktionsverfahren (Mond) 451. — Verarbeitung v. Nickelerzen (Hoepfner) 1217.

Darst v. Metallen oder Legierungen (Döllner) 932*.

Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit des Aluminiums (Deutsche Magnaliumges.) 800*. — Legieren v. Metallen u. Metalllegierungen mit Magnesium (Aluminium-Magnesiumfabr.) 827*.

Edle Metalle.

Darst. v. Quecksilberpräparaten (Blomquist) 507*.

Darst. v. metallischem Silber aus Halogensilber (Escales) 1095*.

Aufschliefsen v. goldhaltigen Erzen (Martino und Stubbs) 152*. — Das Chlorobromüren d. Goldes nach Grollet (Griveau) 1217.

Verb. zwischen Platin oder Platinmetallen und nicht metallischen Körpern (Heräus) 152*.

Verarbeitung der Metalle.

Niederschlagen v. Metallen auf Aluminium (Mies) 800*.

App. zur Herst. betulinhaltiger Häutchen auf Gegenständen beliebiger Art (Wheeler) 798*.

Zuckerfabrikation.

Bakteriose d. Zuckerrübe (Fürth u. Stift) 354. — Rübensamensucht mittels sog. Stecklinge (Strohmer, Briem und Stift) 354. — Reinigung v. Zuckerlegg. (Baudry u. Charitonenko) 508*. — Abscheidung v. Krystallen aus d. Mutterlauge (Bergreen) 508*. — Vorrichtung zum Auflösen v. Zucker (de Vries Robbé) 508*. — Scheidung und Saturation v. Zuckersaft (Wolff) 508*. — Mehrjährige Zuckerrüben u. deren Nachsucht (Strohmer, Briem u. Stift) 824.

Rübenmelassen verschiedener Herkunft (Kellner, Peters, Zahn u. Striegel) 218. — Reinigung von Zuckersäften durch Elektrodialyse (Schollmeyer) 230*. — Verkochen v. Zuckerfüllmasse auf Korn (Marans u. Müller) 230*. — Entfärben v. Zuckersaft durch schweflige Säure u. Zinn (Ransom's Sugar Prozels) 230*. — Krystallisation v. Zuckerfüllmassen in Bewegung (Knoop) 230*. — Inversion v. Melassen (Koydl) 600. — Veränderung des Rohzuckers beim Lagern (Koydl) 600. — Überführung der Holzfaser in Dextrose (Classen) 607*. — Abscheidung v. Zucker als Bleisaccharat (Wohl) 608*. — Reinigung v. Zuckersäften mit Hilfe d. Manganate

alkalischer Erden (Lavollay u. Bourgoin) 608*. — Verlust v. Zucker durch d. intervertierende Wirkg. v. Salzen (Pekelharing) 924. — Brixbest. in Sirupen (Pekelharing) 924. — Citronensäure im Saturationsschlamm (Andrlík) 825. — Reinigung v. Melasse (Marbach u. Kafka) 926*. — Anw. d. überhitzten Dampfes in d. Rübenzuckerfabriken (Claassen) 1040. — Löslichkeit v. Kalk in Zuckerlsgg. (Weisberg) 1040. — Saturation d. Rübensaftes mit Kohlensäure u. schwefliger S. (Halpans) 1192*. — Filterversa. (Stolle) 1299. — Knochenkohle (Stolle) 1299.

Kohlehydrate.

Herst. eines Ersatzes für Leim aus Stärke (Brueder & Co.) 1144*.
Gewinnung v. Stärke u. Zuckersubstanzen (Crofs u. Steward-Rem.) 1048*.
Celluloseester (Graf Henckel-Donnersmarck) 510*. — Herst. v. Celluloselsgg. (La Soc. gen. pour la Fabrication) 1043*.
Reinigen v. Zuckersäften (Fayolle) 1250*.
Veredelung d. Jutefaser (Knab) 1043*.

Produkte der Gärung.

Milchsäuregärung (Wehmer) 696. — Vergleich d. deutschen u. englischen Vorschriften für Denaturierungsholzgeist (Schlein) 825. — Herst. aromatischen Branntweins (Barbet) 1140*.
Brauprozefs (Michel) 219. — Genauigkeit d. areometrischen Beobachtungen (Demichel) 855. — Brauwasseruntersuchung (Hanow) 600. — Lüften d. Würze, Vorgänge dabei (Bleisch u. Schweitzer) 697. — Gewinnung v. Hefeneiweifs (Buchner u. Gruber) 829*. — Pasteurisieren von Bier (Schanderl) 829*. — Malzextrakt (Sauer) 1221*. — Schädliche Einflüsse v. Geruchsstoffen in d. Brauerei (Lindner) 1300.
Das Zähwerden d. Weine (Meissner) 218. — Chem. Unterss. d. Weinsorten von Krain (Kramer) 220. — Färbung des Weins (Torré) 747. — Apfelmost (Soc. anonyme) 1221*.
Fabrikation d. Essigsäure und des Acetons (Bühler) 356.
Sakebereitung (Kozai) 220.

Fette und Wachs.

Ragosindestillationsverf. (Stransky u. Gurwitsch) 221. 222. — Ölsäuren purum u. purissimum (Dits) 222. — Gewinnung d. Öls aus Nüssen (Graham, Kellogg, J. H. und W. K.) 229*. — Maisöl (Williams) 356. — Chemie d. Maisöls (Wulte und Gibson) 747. — Zerlegung v. Fetten od. Ölen in Glycerin u. Fettsäuren (Twitchell) 1047*. — Gewinnung d. Glycerins (Sudre u. Thierry) 1047* — Ersatz v. trocknendem Öl durch Anw. v. Petroleum (Weygang's Oil Products) 1095*.
Das Ruymbeke'sche Glycerinverfahren (Rosauer) 356; (Nagel) 356. 357. — Zus. d. Phonographencylinder (Streiff) 1041. — Herst. v. Salmiakseife (Seeber) 1043*. — Darst. v. Seifen für d. Papierleimung (Röhr u. Haupt) 1144*. — Herst. einer gelatinartigen Seife (Stockhausen) 1220*.
Verwertung d. Abfallprodd. in der Mineralölindustrie (Wischin) 223.

Organische Präparate, verschiedene.

Darst. von Glykokollderivv. aromatischer Amido- u. Amidooxycarbonsäuren (Einhorn) 303*. — Gewinnung v. Jodoform (Otto) 304*. — Darst. v. Äthylalkohol, Acetaldehyd u. Essigsäure (Glock) 304*. — Darst. v. Methylalkohol und Formaldehyd (Glock) 304*. — Gewinnung v. Benzoesäure aus dem Steinkohlenteer (Aktienges. f. Teer- u. Erdölind.) 359*. — Darst. von nach Jasmin riechenden Stoffen (Verley) 359*. — Verf., die Amidogruppe in Derivv. d. α-Naphtylamins durch d. Hydroxylgruppe zu ersetzen (Farbenfabriken) 359*. — Darst. v. o-Chlor-p-nitranilin (Cassella & Co.) 360*. — Darst. v. Additionsprodd. v. Anthrachinon (Deichler) 360*. — Darst. von α-Tetramethylpyrolidin-β-carbonsäureamiden (Pauly) 404*. — Darst. v. Substitutionsprodd. d. Chininkohlensäureamids (Ver. Chininfabr. Zimmer & Co.) 404*. — Darst. von n-Alkylderivv. des α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamids (Pauly) 404*. — Darst. v. n-Alkylderivaten der α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäurealkylamide (Pauly) 405*. — Darst. v. α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäurealkylamiden (Pauly) 405*. — Darst. von Dialkylamiden der α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäure (Pauly) 406*. — Darst. v. Indoxylsäureester (Cassella & Co.) 406*. — Darst. v. n-Alkylderivv. d. α-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäureamide (Pauly) 406*. — Darst. monomolekularer Säurederivv. d. Eugenols u. Isoeugenols (Merck) 407*. — Darst. v. Kondensationsprodd. aus p-Nitrosoverbb. (Sachs) 407*. — Darst. v. Amidocarbonsulfonsäuren (Walter) 408*. — Darstellung von Nitrobenzylanilinsulfosäuren (Farbwerke) 408*. — Darstellung von Oxybenzylanilin und Homologen (Farbwerke) 457*. — Umwandlung von Gerbholzextrakten (Posso) 458*. — Darst. einer Monosulfosäure d. Monacet-

α_1-α_2-naphtylendiamins (Farbenfabriken) 458*. — Darst. v. Oximen aromatischer Nitrokörper (Farbwerke) 458*. — Darst. v. Leukobasen d. Triphenylmethanreihe (Aktienges. f. Anilinfab.) 459*. — Darst. einer krystallisierten Guajakolsulfosäure (Hoffmann-La Roche & Co.) 459*. — Darst. methylierter Harnsäure (Böhringer u. Söhne) 459*. — Darst. u. o-Chlorbenzaldehyd (Kalle & Co.) 460*. — Darst. aromatischer Aldehyde (Farbwerke) 460*. — Darst. v. chlorhaltigen Derivv. d. Basen d. Pyridinreihe (Chem. Fab. v. Heyden) 460*. — Darst. v. Salicylessigsäure (Hofmann Nachf.) 461*. — Darst. v. Dioxy-α-naphtochinolin (Rudolph) 461*. — Gewinnung d. Santalols (Heine & Co.) 461*. — Darst. einer Nitroamidonaphtolsulfosäure (Cassella & Co.) 461*. 548*. — Darst. eines Riechstoffes: Anthranilsäuremethylester (Erdmann) 461*. — Darst. wasserlösl. Erdalkali- u. Schwermetallsalze etc. (Helmers) 462*. — Darst. v. Nitroso- u. Nitroverbb. (Badische) 462*. — Trennung v. m- u. p-Kresol (Raschig) 463*. — Darst. einer Oxycarbonsäure d. Phenyldihydrochinazolins (Kalle & Co.) 463*. — Darst. v. Isatosäure (Erdmann) 506*. — Darst. v. α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure (Badische Anilin- u. Sodafabr.) 510*. — Körper, welche die allen Eiweißkörpern gemeins. Rk. zeigen (Lilienfeld & Co.) 511*. — Nitrosonaphtoldisulfosäure aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin-β_2-β_3-disulfosäure (Kalle & Co) 511*. — Darst. v. Triphenylmethanderivv. (Farbwerke) 548*. — Darst. eines Kondensationsprod. aus p-Amidodimethylanilinthiosulfosäure (Kalle & Co.) 548*. — Darst. v. Oxalsäure (Goldschmidt) 549*. — Herst. nahezu sodafreien Cyannatriums (Dtsche. Gold- u. Silberscheideanst.) 549*. — Darst. v. Phenylglycin-o-carbonsäure (Badische) 549*. — Vorbereitung d. Cellulose zwecks direkter Auflag. (Fremery u. Urban) 550*. — Darst. d. sauren Phenolester zweibasischer organ. Säuren (Wellcome) 550*. — Darst. v. Derivv. d. (3^1)-Hydroxycaffeïns (Böhringer u. Söhne) 604*. — Gewinnung eines hochprozentigen Anthracens (Akt.-Ges. f. Teer- u. Erdölind.) 605*. — Darst. v. Azoxybenzylidenanilin u. seinen Homologen (Farbwerke) 612*. — Darst. v. Salolen (Cohn) 612*. — Aufschließung v. Stärke (Bellmas) 613*. — Darst. v. 4-Dimethylamidophenyldimethylpyrasolon (Farbwerke) 613*. — Darst. einer 3-Methylharnsäure (Fischer) 613*. — Darst. v. Indoxylmethylketon (Farbwerke) 614*. — Phenyldihydrochinazolin (Orexin) (Kalle & Co.) 615*. — Darst. v. Diacetylindoxyl (Farbenfabriken) 615*. — Darst. v. Nitroderivv. d. Dialphyldiamidoanthrachinone (Badische) 649*. — Darst. eines Kondensationsprod. aus Saligenin u. Gerbsäure (Sell & Co.) 650*. Darst. v. neutralen Estern d. Phenylglycin-o-carbonsäure (Farbwerke) 650*. — Darst. d. β_1-β_2-α_4-Trioxynaphtalins (Cassella & Co.) 650*. — Darst. v. m-Amido-p-oxybenzoësäureestern (Farbenfabriken) 650*. — Darst. v. p-Oxy-p^1-amido-o^1-oxydiphenylamin (Farbwerke) 650*. — Darst. v. Leukobasen d. Triphenylmethanreihe (Aktienges. f. Anilinfab.) 651*. — Darst. v. Monacetylindoxyl (Farbenfabriken) 658*. — Reinig. v. Rohnukleïnsäure aus Hefe (Schwickerath) 658*. — Darst. v. Kondens.-Prod. d. Phenyldimethylpyrasolons (Silberstein) 654*. — Darst. d. Halogenderiv. d. Dialphyldiamidoanthrachinone (Badische) 654*. — Darst. v. α_1-β_2-β_3-Trioxynaphtalin (Kalle & Co.) 700*. — Darst. v. Dinitroanthraflavinsäure (Farbwerke) 700*. — Darst. v. di-p-substituierten Diphenylaminderivv. mit freien o-Stellungen (Farbwerke) 701*. — Alkylierung v. Basen (Farbwerke) 701*. — Darst. v. Cyan- u. Ferrocyanalkalien (Lindeman) 701*. — Gewinn. v. Milchsäure aus Abwässern (Beckers) 702*. — Darst. gemischter Anhydride d. Ameisensäure (Béhal) 750*. — Nitro-m-toluylaldehyde (Soc. Chim. des Usines du Rhône) 751*. — Darst. v. Aminophenyltartronsäure (Böhringer u. Söhne) 789*. — Darst. v. Chloralamidooxybenzoësäureestern (Kalle & Co.) 791*. — Darst v. Isopropylalkohol u. Pinakon aus Aceton (Merck) 794*. — Darst. v. Carboxyalkylanthranilsäure (Farbenfabriken) 794*. — Darst. v. Saccharin (Chem. Fab. vorm. Sandoz) 794*. — Darst. v. Isatosäure (Farbenfabriken) 794*. — Darst. v. Kondensationsprodd. aus Alloxan u. Phenolen (Böhringer u. Söhne) 795*. — Darst v. Halogenmethylderivv. aromatischer Oxycarbonsäure, sowie ihrer Äther u. Ester (Farbenfabriken) 795*. — Darst. v. Oxymethyl- u. Alkoxymethylderivv. aromatischer Oxycarbonsäure (Farbenfab.) 796*. — Darst. d. Eisenverb. d. blutdrucksteigernden Substans d. Nebennieren (Hofmeister u. Fürth) 799*. — Darst. v. Anthranilsäuremethylester (Erdmann) 831*. — Darst. v. Derivv. d. 1,8- u. 1,5-Dinitroanthrachinons (Farbwerke) 831*. — Darst. v. Chinonimiden d. Anthracenreihe (Farbenfabriken) 831*. — Darst. v. α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure (Farbenfabriken) 832*. — Darst. v. Amidophenylglycinsulfosäure u. deren Homologen (Farbenfabriken)

832*. — Darst. v. Sulfosäure (Lumberts) 883*. — Umwandlung d. Äthylbenzylamidobenzoylbenzoësäure in Äthylbenzylamidoanthrachinon (Soc. anonyme) 883*. — Umwandlung v. Äthylbenzylamidobenzylbenzoësäure in Äthylbenzylamidoanthrachinon (Soc. anonyme) 884*. — Darst. v. Kondensationsprodd. d. Halogenchinisarine (Farbenfabriken) 884*. — Darst. v. Isonitrosoäthenyldiphenylamidin (Geigy & Co.) 927*. — Darst. v. Halogenmethylderivv. aromatischer Oxyaldehyde (Farbenfabriken) 928*. — Darst. eines Thioamids v. d. Formel $(C_6H_5NH)(C_6H_5N{:})C.CS(NH_2)$ (Geigy & Co.) 928*. — Darst. v. α-Isatinanilid (Geigy & Co) 929*. — Darst. v. Isatin (Geigy & Co.) 929*. — Gewinnung v. Acetan (Hawliczek) 930*. — Darst. chlorhaltiger Derivv. v. Pyrazolonabkömmlingen (Farbenfabriken) 930*. — Darst. v. Aldoximen d. aromatischen Reihe (Ziegler) 995*. — Darst. v. wasserlöslichen Erdalkali- u. Schwermetallsalzen v. Säuren aus Kohlenwasserstoffen (Helmers) 996*. — Oxydationsprodd. aus d. gemäfs Pat. 114398 dargestellten Säuren (Helmers) 996*; aus d. gemäfs Pat. 112630 erhaltenen Säuren (Helmers) 996*. — Darst. v. Carbaminsäureestern sekundärer Alkohole (Farbenfabriken) 997*. — Darst. substituierter Benzaldehyd-o-sulfosäure (Levinstein) 1091*. — Darst. v. Kondensationsprodd. aus Alloxan u. mehrwertigen Phenolen (Böhringer u. Söhne) 1091*. — Darst. v. Anthranilsäure aus o-Nitrotoluol (Badische) 1092*. — Darst. halogensubstituierter Diamidoanthrachinone (Badische) 1092*. — Darst. v. p-Dinaphtylamin u. dessen Derivv. (Farbenfabriken) 1093*. — Darst. v. Halogenderivv. d. α-Amidoanthrachinons (Farbenfabriken) 1093*. — Darst. v. Hydrocyancarbodiphenylimid aus Thiocarbanilid (Geigy & Co.) 1140*. — Darst. v. Dimethyläthylcarbinolchloral (Kalle & Co.) 1141*. — Trennung v. m- u. p-Kresol (Raschig) 1141*. — Darst. v. Estern u. Amiden d. Ameisensäure (Béhal) 1141*. — Darst. v. Halogenderivv. aus Monoamidoanthrachinonmonosulfosäure (Badische) 1143*. — Darst. v. p-Diamidostilben (Freund u. Niederhofheim) 1167*. — Darst. v. Dimethyläthylcarbinolchloral (Kalle & Co.) 1167*. — Darst. eines Guanidin- u. eines Pyrimidinderiv. (Traube) 1168*. — Gewinnung v. o-Chlorbenzaldehyd (Kalle & Co.) 1168*. — Darst. v. ψ-Tropin aus Tropinon (Merck) 1168*. — Darst. d. tertiären Chininphosphorsäureesters (Ver. Chininfab. Zimmer & Co.) 1189*. — Darst. v. Kondensationsprodd. aus p-Nitrosoverbb. u. Methylenverbb. (Sachs) 1224*. — Darst. v. Hydrocyancarbdialphylimiden (Geigy & Co.) 1250*.

Gesundheitspflege.

Darst. v. Salzen einer phosphor- u. stickstoffhaltigen organ. Säure aus Caseïn (Knoll & Co.) 1002*.

Desinfektion.

Desinfektion mittels Formaldehyds (Chem. Fab. auf Aktien) 609*. — Desinfektion mittels Formaldehyddämpfen (Soc. marseillaise d'Hygiène publ. etc.) 932*. — Desinfizieren tierischer Haare (Frank) 932*; mittels Dämpfe d. Spiritusvorlaufs (Frank) 1002*. — Sterilisierapp. für Fll. (Wendel) 1044*.

Nahrungsmittel.

Darst. v. Albumosen (Eichelbaum) 229*. — Altmachen alkoholischer Fll. (Sauer) 229*. — Herst. eines hochprozentigen Eiweifsstoffes aus Raps (Fromm u. Bredt) 507*. — Konservierung v. Fleisch (Chem. Fab. auf Aktien) 508*. — Gewinnung d. Eiweifsstoffe aus Hefe (Dormeyer) 607*. — Verfahren zur Gewinnung v. Stärke u. Kleberteig (Baumert) 697. — Röstung eines aus Kaffeebohnen u. Malz bestehenden Gemenges (Linde) 827*. — Herst. künstl. steriler Milch (Rheinische Nährmittelwerke A.-G.) 828*. — Sterilisieren u. Bleichen v. Getreide u. Hülsenfrüchten (Frichot) 828*. — Aufbewahren v. Milch (Casse) 828*. — Konservieren v. Eiern (Reinhardt) 829*. — Darst. einer eisenhaltigen Nukleïnverb. aus Blut (Jolles) 829*. — Herst. v. Kaffeekonserven (Scheschong) 829*. — Gewinnung entfärbten Eiweifses aus Blut (Holtschmidt) 1003*. — Gewinnung von Aroma aus Spargeln (Kleine) 1005*. — Regenerativmilcherhitzer (Wendel) 1044*. — Abgekühltes Fleisch (Seyboth) 1044*. — Bereitung v. milchhaltigen Kakao- u. Schokoladenpräparaten (Denaeyer) 1044*. — Aufschlieisen v. Kolanüssen mit phosphorsaurem Natrium (Bernegau) 1045*. — Herst. eines eiweifs- u. stärkemehlhaltigen Nahrungsmittels aus d. Samen d. Rofskastanie (Flügge) 1096*. — Herst. eines aus Fleischsaft, Eiweifs u. Zucker bestehenden Nährpräparats (Kothe) 1096*. — Gewinnung wasserlöslicher Caseïnverbb. (Nutricia) 1144*.

Färberei.

Beizen, Waschen, Bleichen.

Kalkfreies Lignorosin (Seidel) 451. — Ge-

fährliche Bleichmittel (Haepke) 825. — Steigerung d. Waschechtheit v. Ausfärbungen (Geigy & Co.) 1090*. — Beizen von Baumwolle mittels Chrombisulfits (Badische) 1250*. — Herst. eines Flecke tilgenden Mittels (Averberg) 1251*.

Färben, Appretieren, Drucken.

Färben u. Steifen v. Textilmaterialien (Fries) 295*. — Erzeugung schwarzer bis dunkelgrüner Färbungen auf Wolle (Cassella & Co.) 295*. — Erzeugung v. Azofarbstoffen (Hepburn) 295*. — Veredelung v. Textilfasern (Scheulen) 295*. — Anw. d. Indigosalzes im Zeugdruck (Kalle & Co.) 295*. — Fixieren v. Thonerde od. Chromoxyd (v. Niederhäusern) 296*. — Entbasten v. Rohseide (Badische) 296*. — Erzeugung dunkelblauer Färbungen aus d. Farbstoff d. Patents 103 861 (Cassella & Co.) 296*. — Dämpfen nach d. Mercerisieren zur Erzielung v. Glanz (La Soc. F. Vanoutryve & Co.) 296*. — Erhärten u. Feuersichermachen v. Filz (Kumpf) 296*. — Erhöhung der Säureechtheit substantiver Färbungen durch Solidogen A (Jakobi) 857. — Herst. schwarzer Farbstoffe auf d. Faser mit substantiven Amidonaphtimidazolen (Gallinek) 463*. — Herst. v. Anilinschwarz auf Gewebefasern (Reiss) 509*. — Fixieren v. Thonerde u. Türkischrotöl (v. Niederhäusern) 609*. — Disulfitfarben (Schoen) 748. — Indigohydrosulfitküpe (Grofsmann) 1250*. — Färbungen durch Kupfersalze (Soc. anonyme) 1250*. — Erzeugung v. Azofarben auf d. Baumwollfaser (Geigy & Co.) 1300*. — Erzeugung v. Bunteffekten mittels basischer Farbstoffe auf Azofarbengrund (Rolffs & Co.) 1300*. — Färben v. Leder (Soc. délainage etc.) 1300*.

Farbstoffe, künstliche.

Prüfung v. Druckfarben auf Lichtechtheit (Valenta) 223. — Darst. eines schwefelhaltigen, blauen Farbstoffes (Farbwerke) 296*. — Darst. v. substantiven Polyazofarbstoffen aus Toluylendiaminsulfosäure (Oehler) 297*. — Darst. eines blauschwarzen Baumwollfarbstoffs (Farbwerke) 297*. — Darst. v. basischen Disazofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen (Farbwerke) 298*. — Darst. eines braunen Baumwollfarbstoffes aus Oxydinitrodiphenylamin (Farbwerk Griesheim) 298*. — Darst. blauer, direkt färbender Farbstoffe (Aktienges. f. Anilinfabr.) 298*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen aus Resorcin (Kalle & Co.) 299*. — Darst. eines blauschwarzen, substantiven Farbstoffes (Dtsch. Vidal-Farbstoff-A.-G.) 299*. — Darst. blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon (Badische) 299*. — Darst eines gelben Wollfarbstoffes (Oehler) 300*. — Darst. v. Farbstoffen d. Diphenylnaphtylmethanreihe (Farbwerke) 300*. — Darst. v. Trisazofarbstoffen unter Anw. d. γ-Amidonaphtolsulfosäure (Cassella & Co.) 300*. — Darst. v. roten Farbstoffen d. Phtaleïnreihe (Cassella & Co.) 300*. — Darst. eines rotbraunen, Baumwolle direkt färbenden Schwefelfarbstoffes (Farbwerke) 301*. — Isolierung v. Berliner-Blau aus gebrauchter Gasreinigungsmasse (Donath u. Ornstein) 301*. — Darst. v. Farbstoffen aus Salicylaldehyd u. Ketonverbb. (Fabinyi) 301*. — Darst. eines neuen Seidenfarbstoffes (Fabinyi) 302*. — Darst. beizenfärbender primärer Disazofarbstoffe aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure (Aktienges. f. Anilinfabr.) 303*. — Darst. basischer Farbstoffe aus Dioxynaphtochinolin (Rudolph) 303*. — Darst. eines schwarzen Beizenfarbstoffes aus β-Oxynaphtoësäure (Farbwerk Griesheim) 303*. — Darst. beizenfärbender Azofarbstoffe aus β_1-β_2-α_4-Trioxynaphtalin (Cassella & Co.) 303*. — Darst. v. Eosin (Vaubel) 451. — Darst. beizenfärbender Azofarbstoffe aus Pikraminsäure (Aktienges. f. Anilinfabr.) 463*. — Darst. v. Farbstoffen d. Anthracenreihe (Badische) 464*. — Darst. eines Baumwolle direkt schwarz färbenden Farbstoffes (Kalle & Co.) 509*. — Darst. v. primären Disazofarbstoffen unter Anw. v. Amidonaphtoldisulfosäure K (Kalle & Co.) 509*. — Darst. v. Farbstoffen aus d. Halogenderivv. d. Diamidoanthrachinone (Farbenfabriken) 509*. — Darst. v. blauen Farbstoffen aus Diamidoanthrachionen (Farbenfabriken) 510*. — Beizenziehende sekundäre Disazofarbstoffe (Aktienges. f. Anilinfabr.) 512*. — Trisazofarbstoffe (Cassella & Co.) 512*. — Darst. eines braunen, direkt färbenden Farbstoffes (Aktienges. f. Anilinfabr.) 546*. — Darst. v. Farbstoffen aus Diazoverbb. u. Zuckerarten (Conrad u. v. Motesiczky) 546*. — Darst. v. Diamidodioxyanthrachinonmonosulfosäuren (Farbenfabriken) 546*. — Darst. v. schwarzen Monoazofarbstoffen aus acetylierten Amidonaphtoldisulfosäuren (Farbwerke) 547*. — Darst. basischer Farbstoffe aus Dioxynaphtochinolin (Rudolph) 547*. — Herst. v. Azofarbstoffen aus β_1-β_2-α_4-Trioxynaphtalin (Cassella & Co.) 547*. — Darst. substantiver schwarzer Farbstoffe (Dtsch. Vidal-Farbstoff-A.-G.) 547*. — Darstellung von substantiven Farbstoffen mittels Nitro-m-phenylendiamin (Badische) 548*. — Substantive Baumwoll-

farbstoffe aus p-Diamidodiphenylamin-o-monocarbonsäure (Kalle & Co.) 551*. — Blaue Baumwollfarbstoffe (Farbenfabriken, Elberfeld) 552*. — Darst. v. Säurefarbstoffen d. Diphenylnaphtylmethanreihe (Farbwerke) 609*. — Darst. von Zwischenprodd., welche bei d. Farbstoffbildung aus aromatischen Diazokörpern u. Zuckerarten auftreten (Conrad u. v. Motesiczky) 609*. — Abscheidung des bei d. Darst. d. Naphtazarins entstehenden Zwischenprod. (Farbwerke) 610*. — Darst. v. braunen schwefelhaltigen Farbstoffen aus Polynitroderivaten d. Oxydialphylamine (Cassella & Co.) 610*. — Darst. schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe (Cassella & Co.) 610*; (Badische) 610*. — Darst. v. Pentaoxyanthrachinondisulfosäuren (Farbwerke) 611*. — Darst. eines braunen Baumwollfarbstoffes aus Oxydinitrodiphenylamin (Farbwerk Griesheim) 612*. — Darst. v. Azofarbstoffen aus Nitro-β_1-diazo β_2-naphtol-β_3-sulfosäure (Cassella & Co.) 612*. — Indigo (Badische) 616*. — Blaue Baumwollfarbstoffe (Farbenfabriken) 616*. — Darst. v. Farbstoffen d. Anthracenreihe (Farbenfabriken) 651*. — Darst. von Naphtophenazoniumverbb. (A.-G. f. Anilinfabr.) 652*. — Darst. schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe (Cassella & Co.) 653*. — Darst. eines schwarzen, direkt färbenden Baumwollfarbstoffes (Farbenfabriken) 653*. — Umwandl. d. Diäthylamido-m-oxybenzylbenzoësäure in Diäthylamidooxyanthrachinonsulfosäure (Soc. anon. d. mat. col. St. Denis) 655*. — Umwandl. v. substituierten Amidobenzylbenzoësäuren in substit. Amidoanthrachinone (Soc. anon. d. mat. col. St. Denis) 655*. — Darst. v. Farbstoffen aus β-Naphtochinon (Chem. Fab. Heyden) 655*. — Darst. eines blauen Baumwollfarbstoffs (Farbenfabriken) 656*. — Darstellung violetter Baumwollfarbstoffe (Farbenfabriken) 656* — Darst. eines braunen Baumwollfarbstoffs (Badische) 656*. — Darst. v. Azoderivaten d. Orthochlorparanitranilins (Cassella & Co.) 698*. — Darst. v. Monoazofarbstoffen (Farbwerke) 698*. — Darst. eines schwefelhaltigen blauen Baumwollfarbstoffs aus p-Oxy-p_1-amidodiphenylamin-o_1-carbonsäure (Farbwerke) 699*. — Darst. schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe (Badische) 699*. — Darst. eines schwarzen Baumwollfarbstoffs aus Oxydinitrodiphenylamin (Farbwerk Griesheim) 699*. — Darst. v. Chlorindigo (v. Janson) 700*. — Darst. brauner Baumwollfarbstoffe (Cassella & Co.) 700*. — Polyazofarbstoffe (Cassella & Co.) 703*. — Farbstoffe d. Stilbenreihe (The Clayton Aniline Co.) 703*. — Farbstoffe d. Stilbengruppe (The Clayton Aniline Co.) 703*. — Schwarzer Baumwollfarbstoff (Farbwerke Mühlheim) 704*. — Baumwollfarbstoffe aus α_1-α_4-Naphtacetol-β_2-β_3-disulfosäure (Ges. f. Chem. Ind. Basel) 704*. — Blauer Baumwollfarbstoff (Farbenfabriken) 704*. — Azofarbstoffe aus p-Diazobenzol-o-sulfosäureazo-m-phenylendiamin (Farbwerke) 751*. — Darst. subst. Baumwollfarbstoffe mit Nitro-m-phenylendiaminsulfosäure (Badische) 752*. — Darst. v. Farbstoffen aus halogensubstituierten Dialphyldiamidoderivaten d. Anthrachinons (Badische) 796*. — Darst. eines schwarzen, direkt färbenden Baumwollfarbstoffs (A.-G. f. Anilinfabrikation) 796*. — Darst. eines schwefelhaltigen, schwarzen Farbstoffs (Farbwerke) 796*. — Darst. substantiver, schwarzer Farbstoffe (Soc. anon. d. mat. col. St. Denies) 797*. — Darst. eines grünschwarzen Baumwollfarbstoffs (Badische) 797*. — Darst. eines braunen, direkt färbenden Farbstoffs (A.-G. f. Anilinfabr.) 798*. — Darst. v. Acidylderivv. d. Leukothioninfarbstoffe (Cohn) 883*. — Darst. v. blauen Farbstoffen d. Anthracenreihe (Farbenfabriken) 930*. — Darst. v. direkt färbenden Baumwollfarbstoffen (Soc. française de coul. d'aniline) 931*. — Darst. v. gelben bis braunen Farbstoffen der Akridinreihe (Farbenfabriken) 931*. — Darst. eines blauen, schwefelhaltigen Farbstoffs (Farbwerke) 931*. — Darst. brauner Beizenfarbstoffe aus Rufigallussäure (Farbenfabriken) 931*. — Darst. substant. Farbstoffe f. Baumwolle (Dtsch. Vidal-Farbstoff-A.-G.) 932*. — Darst. substantiver, brauner Polyazofarbstoffe (Chem. Fabrik Sandoz) 997*. — Darst. violetter bis roter Disazofarbstoffe (Farbwerk Mühlheim) 997*. — Darst. eines schwarzen Farbstoffs aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin (Badische) 998*. — Darst. eines schwarzen Baumwollfarbstoffs (A.-G. f. Anilinfabr.) 998*. — Darst. eines grünblauen Baumwollfarbstoffs (Farbwerke) 999*. — Darst. schwarzer, substantiver Baumwollfarbstoffe (Badische) 999*. — Darst. eines ungebeizte Baumwolle direkt färbenden, blauvioletten Farbstoffs (Farbwerke) 999*. — Darst. v. Farbstoffen aus Amidooxycarbonsäuren und deren Substitutionsprodd. (Chem. Fabr. Heyden) 1000*. — Darst. violettschwarzer, substantiver Baumwollfarbstoffe (Badische) 1000*. — Darst. von spez. schwerem Lampenruſs (Wegelin) 1001*. — Die substantiven Schwefelfarbstoffe (Pollak) 1041. — Stickstoffhaltige alkaliechte Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon

(Farbenfabriken) 1094*. — Schwarze, primäre Disazofarbstoffe (Badische) 1094*. — Baumwolle direkt färbende Azofarbstoffe aus Dioxydinaphtylamindisulfosäure (Farbenfabriken) 1094*. — Darst. schwefelhaltiger Farbstoffe (Dreher) 1095*. — Darst. schwarzer Dis-, bezw. Trisazofarbstoffe a. α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure (Badische) 1142*. — Darst. v. Azofarbstoffen mit Hilfe d. o-Chlor-p-nitranilins (Cassella & Co.) 1142*. — Darst. v. Disazofarbstoffen aus α_1-α_2-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäuren (Levinstein lim.) 1143*. — Darst. eines schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffs (Dtsch. Vidal-Farbstoff-A.-G.) 1143*. — Darst. blauvioletter Säurefarbstoffe der o-Tolyldiphenylmethanreihe (Farbwerke) 1190*. — Darst. benzylierter Farbstoffe d. Anthracenreihe (Farbenfabriken) 1190*. — Überführung d. Rhodole in seifeechte Farbstoffe (Farbwerke) 1191*. — Darst. rhodaminähnlicher Farbstoffe (Farbwerke) 1251*.

Pflanzen- und Tierfarben.

Mineralfarben und Anstriche, Lacke.

Herst. eines Überzuges für Holz (Härtl) 232*. — Erzeugung v. Ruß (Thalwitzer) 295*. — Behandlung schwarzer u. farbiger Druckfarben (Kinloch) 295*. — Mineralfarben aus Kieselsäure (Le Chatelier) 512*. — Kopalharzpolituren (Baetz) 552*. — Rote Farblacke (Badische) 552*. — Herst. v. Bleiweiß (Sanderson) 608*. — Wetterbeständige Farben (Loesner) 616*. — Darst. v. Schellacklsgg. (Pfeiffer) 798*. — Herst. eines Fixativs (Chialiva u. Dupont) 798*. — Herst. v. künstl. Gummi (Verberckmoes) 799*. — Verarbeitung v. geronnenem Holzöl (Haller) 1001*. — Darst. eines wasserbeständigen Anstrichs (Lösner) 1001*. — Herst. v. Siegellack (Prusse) 1046*. — Herst. eines Lackes (Cassanella) 1046*. — Herst. v. Lack aus Holz (Zühl u. Eisenmann) 1046*. — Herst. v. Farb- u. Bronzefolien (Oeser) 1192*.

Tinte.

Herst. v. Wichse (Koppert) 1046*.

Photographie.

Empfindliches Papier (Schüpphaus) 223. — Silberphosphatcollodionpapier (Valenta) 224. — Goldtonbäder (Namias) 224. — Darst. v. Photographien auf Holz für d. Zwecke d. Xylographie (Valenta) 224. — Darst. v. Hochdruckplatten in Originalzeichnung (Widmann) 506*. — Vorbereitung photographischer Platten z. Kolorierung mit Eiweiß- u. Wasserfarben (Lortzing) 506*. — Verstärken photographischer Silberbilder mit Doppelsalzen d. Merkurirhodanids (A.-Ges. f. Anilinfabr.) 506*. 507*. — Herst. einer goldhaltigen selbsttonenden photograph. Emulsion (Raethel) 507*. — Brasilin u. Hämatoxylin (Lepetit) 601. — Herst. v. photographischen Platten, welche gegen Überexposition unempfindlich sind (Mercier) 605*. — Halogensubstitutionsprodd. d. Pyrogallols als photograph. Entwickler (Chem. Fabr. auf Akt.) 605*. — Herst. photographisch. Bilder mittels diazotierter o-Amidosalicylsäure (Schoen) 605*. — Herst. photograph. Bilder mit Metallglanz (Sternitzki) 605*. — Störungen in photograph. Betrieben durch verunreinigte Luft (Kohlmann) 924. — Ergänzung photograph. Bilder (Dommer) 1048*. — Herst. lichtempfindlicher Überzüge mittels Silberphosphat (Meyer) 1048*. — Direkte Farbenphotographie (Kalk und Neugschwender) 1096*. — Herst. von Halogensilberemulsionen (Abegg u. Hellwig) 1096*. 1192*.

Reproduktion.

Erzeugung wechselnder Bilder bei Temperaturwechsel (Bachem) 464*. — Herst. eines Beizpulvers (Kochen u. Beeck) 509*. — Zinkplatten mit einer Schicht aus künstl. Lithographiesteinmasse zu überziehen (Wezel) 1043*. — Herst. v. Celluloïdklischees (Lorch) 1189*.

Harze und ätherische Öle.

Kautschuksurrogate aus Ölen (Höhn) 225. — Erhöhung des Schmelzpunktes von Harzen (Gentzsch) 294*.

Faserstoffe.

Herst. einer celluloidähnlichen Masse (Kohl) 1002*.

Gewinnung d. Fettes u. d. Pottasche aus d. Waschlaugen d. Wollwäscherei (Smith u. Sons u. Leach) 752*.

Künstl. Seiden (Hassack) 226. 357. — Anw. d. Cellulose zu künstl. Seide (Bronnert) 749. — Herst. von Gewebefasern aus Cellulose als Ersatz für Seide (Dreaper u. Tompkins) 1043*.

Entschälen vegetabilischer Fasern (Bouret u. Verbièse) 230*. — Darst. v. in Ammoniak löslicher Kupferhydroxycellulose (Bronnert) 230*. — Bleichen von Jute (Busch) 451. — Imprägnieren gg. Feuersgefahr (Chem. Fab. Altherzberg, Nieske) 926*.

Vegetabilisches Pergament (Piepgras) 230*.

— Rasche Zerstörung eines Filztuches (Fraenkel) 451. — Vernichtung d. Sulfitzellstoffablaugen (Dorenfeldt) 702*. — Sulfitcelluloseablauge (Seidel) 826. — Entharzung von Holz (Müller u. Meyer) 827*. — Herst. v. Papier für geheime Mitteilungen (Kretschmann) 1191*.

Künstliche Massen.

Darst. einer ebonitähnlichen M. (Kaempf) 231*. — Herst. v. ebenholzartigem Celluloid (Rheinische Gummi- u. Cellulosefab.) 231*. — Herst. einer Phonographenmasse (The American Graphophone Co.) 231*. — Darst. plastischer Massen (Moritz) 231*. — Verarbeiten v. Gummiabfällen (Rickmann) 231*. — Darst. einer Kontaktmasse (Klaudy u. Efrém) 791*.

Holz.

Trockene Dest. von Holz u. verwandten Materialien (Weyland) 1091*.

Brenn- und Leuchtstoffe.

Krystallisiertes Silicium (Scheid) 551*. — Verkokungsverfahren (Schild) 607*.

Paraffin in russischer Naphta (Shukoff u. Pantjuchoff) 224. — Benzin u. Benzol (Frank) 226. — Hochschmelzende feste KW-stoffe aus Erdöl (Zaloziecki u. Gans) 358. — Rumän. Petroleum (Poni) 452. — Petroleum, Zus. desselben (Mabery) 452. — Diatomeenwachs (Krämer) 601. — Kontinuierliche Dest. von Erdölen (Hirzel) 1047*.

Reinigen v. Anthracen (Welton) 830*. — Braunkohlenteerreinigung (Pauli) 1218.

Zus. von amerikan. Teer (White u. Hess) 454. — Acetylenleuchtgas (Österr. Carbid- u. Carbor-Äten etc.) 507*. — Verbesserung d. Leuchtkraft d. Kohlengases (Klönne) 507*. — Darst. eines Leuchtgases aus Methan enthaltendem Wassergas u. Acetylen (Lewes) 607*. — Enteisenung v. Wassergas durch Oxydation (Goldschmid) 1047*. — Erzeugung v. Ölgas (Comp. Internationale) 1144*.

Reinigung d. Acetylens (Göttig) 229*. — Reinigungsmasse für Acetylen (Ernst u. Philips) 229*. — Reinigen von Acetylen (Wolff) 229*. — Darst. v. Kohlenstoff aus Acetylen u. Carbiden (Frank) 827*. — Behandlung v. Calciumcarbid (Bilbie u. Drivet) 1042*. — Herst. von Preßlingen oder Würfeln aus Carbid (Elektrizitäts-Akt.-Ges.) 1043*. — Reinigungsmasse für Acetylen (Hera-Prometheus) 1221*.

Verbrennungsvorgänge bei Gasen (Bunte) 454. — Lichtstärke d. Auerlichts (Samtleben) 601. — Best. d. Lichtfärbungen v. Kohlenwasserstoffflammen u. elektrischen Glühlampen (Heise) 749. — Theorie d. Gasglühstrümpfe (Baur) 1042. — Anregen v. Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse (Böhm) 1042*. — Herst. fester Zündkörper für Gasselbstzünder (Nowak) 1042*.

Acetylen (Lachman) 602.

Sprengstoffe, Zündwaren.

Rauchloses Pulver (Aspinwall) 226. — Herst. v. Schießpulver (Liedbeck) 231.* — Herst. v. Dynamit (Chem. Fab. vorm. Goldenberg etc.) 232.* — Fabrikation v. Sprengstoffen (Beneké) 232*. — Darst. eines Sicherheitssprengstoffes aus Ammoniaksalpeter u. Harz (Westfälisch-Anhaltsche etc.) 608*. — Herst. von rauchschwachen Magnesiumfeuerwerkssätzen (Schwartz) 608*. — Cellulosenitrate (Luck u. Cross) 698. — Herstellung von Schießpulver (Okell) 1004*; aus Nitrocellulose (Okell) 1004.* — Industrie d. Posphorzündhölzer (Ephraim) 1042. — Feuerwaffen (Pirschu. Colard) 1191*.

Leder und Gerberei.

Oxydation d. trocknenden Öle (Hertkorn) 232*. — Fabrikation von Leder (Pullman, J. u. E. E.) 609*.

Verschiedenes.

Einfache Darst. v. Klebeleim aus Knochenleim (Bornträger) 1218.

Bibliographie.

Seite 70. 455. 602. 648. 788. 925. 1138. 1219.

Patente.

Seite 151. 226. 294. 359. 404. 457. 506. 546. 604. 649. 698. 750. 789. 826. 882. 926. 995. 1042. 1090. 1140. 1167. 1189. 1220. 1250. 1300.

Nr. 1. 1900. Bd. II.
S. 1–72.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Haepcke in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Prag. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. Armand Gautier, Ofen für feste beliebig zu regulierende Temperaturen 1. — G. Massol, Über ein Thermokalorimeter mit Reservoir 1. — Moscheles und Storch, Über ein neues Laboratoriumafilter 1. — Herm. Thiele, Aus der Laboratoriumspraxis etc. 2. — J. Livingston R. Morgan, Eine neue Brücke zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft mit Hilfe des Lippmann'schen Elektrometers 2.

Allgemeine und physikalische Chemie. F. Dolezalek, Nachtrag zu meiner Arbeit: Beiträge zur Theorie des Bleiakkumulators 2. — C. G. L. Wolf, Die Elektrolyse von Natriumchlorid 2. — Harry C. Jones und Arthur W. Smith, Die Lösungstension von Zink in Äthylalkohol 3. — Emil Bose und F. Jüttner, Eigenschaften der Becquerelstrahlen 3. — Robert Hart Bradbury, Racemismus 3. — Azariah T. Lincoln, Physikalische Reaktionen etc. 4. — W. H. Krug und Frank K. Cameron, Über das System Wasser, Phenol und Chlorwasserstoffsäure 4. — Paul Saurel, Über zwei Theoreme von Gibbs 4. — Charles Touren, Löslichkeit eines Gemisches von Salzen etc. 4. — W. B. Hardy, Vorläufige Unters. der Bedingungen, welche die Stabilität von nicht umkehrbaren Hydrosolen bestimmen 4. — V. Rothmund, Die Änderung der Löslichkeit durch Salze 5. — H. Danneel, Chemische Kinetik etc. der Reaktion $2HJ + 2Ag = 2AgJ + H_2$ 5. — Rudolf Schenck, Methode zur Ermittelung des Umwandlungspunktes monotrop-dimorpher Körper 6. — J. H. Adriani, Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen optischer Antipoden 6. — James Barnes, Erniedrigung des Gefrierpunktes etc. 7. — Julius Stieglitz, Bemerkungen über Vorlesungsversuche, um Gleichgewicht und Dissociation zu zeigen 8.

Anorganische Chemie. A. F. Holleman, Freiwillige Zersetzung der Thioschwefelsäure 8. — H. Moissan u. P. Lebeau, Darstellung, Eigenschaften und Analyse des Thionylfluorids 9. — F. D. Crane, Zur Kenntnis des Tellurs 9. — Arthur Michael u. Wallace I. Conn, Über Chlorheptoxyd 10. — F. D. Chattaway u. K. J. P. Orton, Darstellung und Eigenschaften des sog. Stickstoffjodids 10. — F. D. Chattaway und H. P. Stevens, Die Einwirkung reduzierender Agenzien auf Jodstickstoff 10. — Edward Divers und Masataka Ogawa, Ammoniumimidosulfit 10. — Berthelot, Unterss. über die Bildung von Salpetersäure etc. 11. — Rudolf Uhlenhuth, Darstellung des freien Hydroxylamins 12; Über Platinverbb. mit Hydroxylamin 12; Krystallform der Verb. von Nickelsulfat mit Hydroxylamin 13. — T. L. Phipson, Über ein aus Cyan erhaltenes Gas, welches mit Argon identisch zu sein scheint 13. — F. Fittica, Umwandlung von Phosphor in Arsen 13. —

H. Pélabon, Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelantimon 13. — A. Bach, Über höhere Wasserstoffsuperoxyde 13. — Armand Gautier, Grenzen der Verbrennbarkeit des Wasserstoffs und der kohlenstoffhaltigen Gase durch rotglühendes Kupferoxyd, wenn sie mit einem grofsen Volum Luft verdünnt sind 15. — Th. Curtius und A. Darapsky, Neue Unterss. über den Stickstoffwasserstoff N_3H 15. — J. Bonnefoi, Verbb. des Lithiumbromids mit Ammoniakgas 16. — de Forcrand, Über ein Lithiumperoxyd 17; Über die Calciumperoxydhydrate 17; Über das wasserfreie Calciumdioxyd etc. 18. — C. Hlawatsch, Ätzversuche an Krystallen 18. — Fonzes-Diacon, Darstellung einiger Aluminiumverbb. etc. 19. — Camille Matignon, Eigenschaften des Aluminiums etc. 19. — Eug. Demarçay, Über die unbekannten in der rohen Samarerde enthaltenen Erden 19. — L. Dumas, Unters. die allotropen Umwandlungen der Legierungen von Eisen und Nickel 20. — Fr. Faktor, Einwirkung von Natriumthiosulfat etc. 20. — Fonzes-Diacon, Über Zinkselenid etc. 21. — H. N. Morse u. J. C. Olsen, Übermangansäure durch Elektrolyse 21. — L. Pissarshewski, Thermochemische Studien über die „Übersäuren" 21. — J. Aloy, Neue Darstellungen einiger Uranoxyde 22. — Volkmar Kohlschütter, Verbb. der Uransäure mit schwefliger Säure 22. — F. Bodroux, Über zwei Polysulfide des Bleies und Kupfers 24; Über ein Quecksilberchlorosulfid 24. — Gouy, Wirkung des Wassers auf das Merkurosulfat 24. — N. S. Kurnakow, Über die gegenseitigen Verbb. der Metalle 24.

Organische Chemie. L. Milch, Krystallform des Desoxalsäureesters 25. — S. Popoff, Krystallographische Unterss. einiger organische Verbb. 25. — P. Zemiatschensky, Krystallographische Unterss. einiger organischer Verbb. 25. — W. Wernadsky, Über Bromhexahydro-m-toluylsäure 25. — J. Samoilow, Optische Eigenschaften des Guajakols 25. — W. Mamontow, Über weinsaures Antimonylbarium 25. — S. Popoff, Über Linksasparagin 25. — P. Alexatt, Krystallform des Strontiumformiats 26. — E. Scacchi, Krystallographische Unters. einiger organischer Verbb. 26; Krystallform einiger organischer Verbb. 26. — G. Boeris, Krystallographische Unters. einiger neuer organischer Verbb. 26. — A. A. Ferro, Krystallform des Methylendiantipyrinchlorhydrats 27; Krystallform des Tetracetylhydrazids 27; Krystallformen einiger Derivate des Imidotriazolins 27. — E. Billows, Krystallform des Chloroplatinats des Methyläthyl-α-propionyltetins 28. — P. Petrenko-Kritschenko, Die Konfiguration der fetten gesättigten Verbb. 28. — Eugen Ljubarski, Über den Kohlenwasserstoff C_6H_{10} etc. 29. — N. Wittorf, Anlagerung von unterchloriger und unterbromiger Säure an Acetylen etc. 29. — E. Baud, Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf Acetylen 30. — T. Gigli, Nochmals über die Explosion eines Acetylenbehälters 30. — E. C. Severin, Über die Dichlorphtalsäuren, Produkte der Kondensation 30. — C. Gessard, Über die Tyrosinase 31. — E. Charon u. Paix-Séailles, Über das Glykolmonojodhydrin 31. — Alois Fischer u. Berthold Winter, Einwirkung von Schwefelsäure auf Dimethylpropandiol 31. — V. Zunino, Einwirkung von Kalilauge etc. 32. — L. Maquenne, Partielle Synthese von l-Erythrit 32. — Gabriel Bertrand, Oxydation von Erythrit durch das Sorbosebakterium 32; Über die Hydrierung der Erythrulose etc. 33. — V. Grignard, Neue metallorganische Verbb. etc. 33. — William Jackson Pope und Stanley John Peachey, Die Racemisierung der optisch aktiven Zinnverbindungen 34. — Oechsner de Coninck und Servant, Über den spezifischen Unterschied zwischen Ketonen und Aldehyden in experimenteller Hinsicht 35. — A. Pinner, Über Verbb. von Bromal mit Formaldehyd 35. — Georges Leser, Über die cyklischen β-Diketone 35. — J. v. Braun und F. Stechele, Zur Kenntnis des Allylacetons 36. — H. J. Taverne, Über den Methyläther, das Amid und die Löslichkeit des Silbersalzes der Rechtsvaleriansäure 36. — R. Lespieau, Über die γ-Chlorcrotonsäure 37. — A. Kasanski, Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Ricinolsäure etc. 37. — F. Fichtner und Camille Dreyfus, Verhalten zweibasischer β-Oxysäuren beim Kochen mit Natronlauge 37. — Jocelyn Field Thorpe, Die Konstitution des Natriumcyanessigsäureesters etc. 38. — Jocelyn Field Thorpe u. W. J. Young, Die α-α, β-β-Tetramethylglutarsäuren 38. — F. H. Howles, J. F. Thorpe u. W. Udall, β-Isopropylglutarsäure etc. 39. — Juvenal Derôme, Einwirkung von Chlorcyan auf Acetondicarbonsäureäthylester 40. — A. Gordon Salamon und Ernest N. Goldie, Die Fabrikation von Karamel 40. — Julius Stieglitz und R. H. McKee, Über Methylisoharnstoff 40. — Rudolf Andreasch, Über Methylviolursäure und Methyldilitursäure 41. — His jun. und Paul, Verhalten und Reaktionen der Harnsäure etc. 42. — A. Wolkow und B. Menschutkin, Einwirkung von Zinkstaub auf Trimethylenbromid 42. — A. F. Holleman und B. R. de Bruyn, Nitrierung des Nitrobenzols 43. — F. D. Chattaway und K. J. P. Orton, Ortho-substituierte Stickstoffchloride und -bromide etc 44. — J. v. Braun, Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine 44. — Eugen Bamberger und Fred. Tschirner, Zur Oxydation des Anilins 45. — Ernst Hoff, Über direkte Einführung von Nitrogruppen in die Seitenkette aromatischer Aminbasen 46; Anhydrisierung salpetersaurer Aminbasen zu Nitraminen 47. — Wilhelm Wislicenus und Max Goldschmidt, Umlagerung von Imidoäthern durch Hitze 48. — C. Schall, Über Phenylhydrazocarbo- und -dicarbodiimine etc. 49. — C. Willgerodt und Heinrich Roggatz, Über Jodoso-, Jodo- und Jodiniumverbb. etc. 50. — I. I. Blanksma, Allgemeines Ver-

fahren zur Darstellung von Sulfonderivaten etc. 51. — Ferdinand Henrich, Negative Natur ungesättigter Atomgruppen 51. — C. Loring Jackson und F. H. Gazzolo, Über gewisse gefärbte Substanzen etc. 52.

Gärungschemie und Bakteriologie. Felix B. Ahrens, Ein Beitrag zur zellenfreien Gärung 52. — Sarthou, Über eine aus Schinus molle gewonnene Oxydase 53. — E. Duclaux, Unsere gegenwärtige Kenntnis von der Physiologie der Hefe 54. — K. Aso, Die chemische Zusammensetzung der Sporen von Aspergillus Oryzae 55. — Ed. von Freudenreich, Über das in der Milch vorhandene unorganisierte Ferment etc. 55. — C. Wehmer, Studien über technische Pilze 55. — G. Leichmann und S. v. Bazarewski, Über einige in reifen Käsen gefundene Milchsäurebakterien 56. — Arthur Meyer, Über Geißeln, Reservestoffe, Kerne und Sporenbildung der Bakterien 56. — L. Adametz, Reift der Hartkäse gleichmäßig durch die ganze Masse? 57. — C. J. Koning, Holländischer Tabak etc. 57. — W. Migula, Beiträge zur Kenntnis der Nitrifikation 57. — R. Greig Smith, Der „Knötchenorganismus" der Leguminosen 58. — L. Grimbert und G. Legros, Identität des aerogenen Bacillus der Milch etc. 58.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. Schumburg, Gewinnung keimfreien Trinkwassers etc. 58. — Dunbar, Beitrag zur Kenntnis des Oxydationsverfahrens etc. 59. — Georg Mayer, Verhalten von Gasflammen im abgeschlossenen Raum 60. — Gino de Rossi, Neue Methode zur Bestimmung der Mauerfeuchtigkeit 61. — Georg Lebbin, Neues Brotbereitungsverfahren 62. — Marion und Manget, Säuregehalt des Mehles 62.

Analytische Chemie. Theodor Lohnstein, Neues Gärungssaccharometer für unverdünnte Harne 62. — W. Autenrieth, Kenntnis des Indikators Luteol 63. — B. Neumann, Über Elektroanalyse etc. 64. — L. Magnier de la Source, Notwendige Maßregeln bei gewissen acidimetrischen Bestimmungen 64. — Herm. Thiele und R. Richter, Titerstellung der Normalsäuren 64. — Martin L. Griffin, Bestimmung von Schwefeldioxyd in Sulfiden etc. 64. — G. Meillère, Bestimmung des Chlors im Magensaft 65. — E. Besemfelder, Verfahren zum Aufschließen schwer-, bezw. unlöslicher Verbb. etc. 65. — V. Thomas, Bestimmung des Thalliums 65. — N. Caro, Vorschriften für Untersuchung von Calciumcarbid 65. — André Mignot, Volumetrische Bestimmung des Mangans in Roheisen, Gußeisen und Stahl 65. — Adolf Jolles, Schnelle und exakte Methode zum Nachweis von Quecksilber im Harne 66. — Fr. Faktor, Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Wismutsalze 67. — G. Wesenberg, Die Ehrlich'sche Diazoreaktion 67. — G. Halphen, Nachweis fremder Farbstoffe in Tomatenkonserven 68. — Adolf Jolles, Quantitative Bestimmung der Harnsäure etc. 68. — E. Pflüger, Bestimmung des Glykogens etc. 68. — H. Pellet, Zur Bestimmung reduzierender Zucker etc. 68. — X. Rocques, Polarimetrische Bestimmung von Zucker in Wein 69. — H. Droop Richmond u. J. Bristowe P. Harrison, Untersuchung von saurer Milch 69. — C. Estcourt, Vergleich von Butterproben aus verschiedenen Ländern 70. — Rowland Williams, Jod- und Bromzahlen von Ölen und Fetten 70. — Parker C. Mac Ilhiney, Bemerkungen zur Analyse von Leinöl 70. — Lindet, Neues Verf. zur Fettbestimmung in den Molkereiprodukten 70.

Bibliographie 70.

Namenregister.

Adametz, L. 57.
Adriani, J. H. 6.
Ahrens, F. B. 52.
Alexatt, P. 26.
Aloy, J. 22.
Andreasch, R. 41.
Aso, K. 55.
Autenrieth, W. 63.
Bach, A. 13.
Bamberger, E. 45.
Barnes, J. 7.
Band, E. 30.
Bazarewski, S. v. 56.
Berthelot 11.
Bertrand, G. 32. 33.
Besemfelder, E. 65.
Billows, E. 28.
Blanksma, I. I. 51.
Bodroux, F. 24.
Boeris, G. 26.
Bonnefoi, J. 16.
Bose, E. 3.
Bradbury, R. H. 3.
Braun, J. v. 36. 44.
Bruyn, B. R. de 43.
Bühler, K. 49.
Cameron, F. K. 4.
Caro, N. 65.
Charon, E. 31.
Chattaway, F. D. 10. 44.
Coninck, O. de 35.
Conn, W. T. 10.
Crane, F. D. 9.
Curtius, T. 15.
Daiber, A. 49.
Danneel, H. 5.
Darapsky, A. 15.
Demarçay, E. 19.
Derôme, J. 40.
Divers, E. 10.
Dolezalek, F. 2.
Dreyfus, C. 37.
Duclaux, E. 54.
Dumas, L. 20.
Dunbar 59.
Estcourt, C. 70.
Faktor, F. 20. 67.
Ferro, A. A. 27.
Fichter, F. 37.
Fischer, A. 31.
Fittica, F. 13.
Fonzes-Diacon 19. 21.
Forcrand, de 17. 18.
Freudenreich, E. v. 55.
Gautier, A. 1. 15.
Gazzolo, F. H. 52.
Gessard, C. 31.
Gigli, T. 30.
Goldie, E. N. 40.
Goldschmidt, M. 48.
Gouy 24.
Griffin, M. L. 64.
Grignard, V. 33.
Grimbert, L. 58.
Halphen, G. 68.
Hardy, W. B. 4.
Harrison, J. B. P. 69.
Henrich, F. 51.
Hoff, E. 46. 47.
His jun. 42.
Hlawatsch, C. 18.
Holleman, A. F. 8. 43.
Howles, F. H. 39.
Jackson, C. L. 52.
Jolles, A. 66. 68.
Jones, H. C. 3.
Jüttner, F. 3.
Kasanski, A. 37.
Kohlschütter, V. 22.
Koning, C. J. 57.
Krug, W. H. 4.
Kurnakow, N. S. 24.
Lebbin, G. 62.
Lebeau, P. 9.
Legros, G. 58.
Leichmann, G. 56.
Leser, G. 35.
Lespieau, R. 37.
Lincoln, A. T. 4.
Lindet 70.

Ljubarski, E. 29.
Lohnstein, T. 62.
Mac Ilhiney, P. C. 70.
Mc Kee, R. H. 40.
Mamontow, W. 25.
Manget 62.
Maquenne, L. 32.
Marion 62.
Massol, G. 1.
Matignon, C. 19.
Mayer, G. 60.
Meillère, G. 65.
Menschutkin, B. 42.
Meyer, A. 56.
Michael, A. 10.
Michaelis, O. 49.
Mignot, A. 65.
Migula, W. 57.
Milch, L. 25.
Moissan, H. 9.
Morgan, J. L. R. 2.
Morse, H. N. 21.
Moscheles 1.
Neumann, B. 64.
Ogawa, M. 10.
Olsen, J. C. 21.
Orton, K. J. P. 10.44.
Paix-Séailles 31.
Paul 42.
Peachey, S. J. 34.
Pélabon, H. 13.
Pellet, H. 68.
Petrenko-Kritschenko, P. 28.
Pflüger, E. 68.
Phipson, T. L. 13.
Pinner, A. 35.
Pissarshewski, L. 21.
Pope, W. J. 34.
Popoff, S. 25.
Richmond, H. D. 69.
Richter, R. 64.
Rocques, X. 69.
Roggatz, H. 50.
Rossi, G. de 61.
Rothmund, V. 5.
Salamon, A. G. 40.
Samoilow, J. 25.
Sarthou 53.
Saurel, P. 4.
Scacchi, E. 26.
Schall, C. 49.
Schenck, R. 6.
Schmidt, G. 49.
Schumburg 58.
Servant 35.
Severin, E. C. 30.
Smith, A. W. 3.
Smith, R. G. 58.
Source, L. M. de la 64.
Stechele, F. 36.
Stevens, H. P. 10.
Stieglitz, J. 8. 40.
Storch 1.
Taverne, H. J. 36.
Thiele, H. 2. 64.
Thomas, V. 65.
Thorpe, J. F. 38. 39.
Touren, C. 4.
Tschirner, F. 45.
Udall, W. 39.
Uhlenhuth, R. 12. 13.
Wehmer, C. 55.
Wernadsky, W. 25.
Wesenberg, G. 67.
Wessel 49.
Willgerodt, C. 50.
Williams, R. 70.
Winter, B. 31.
Wislicenus, W. 48.
Wittorf, N. 29.
Wolf, C. G. L. 2.
Wolkow, A. 42.
Young, W. J. 38.
Zemiatschensky, P. 25.
Zunino, V. 32.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol.
a. unsymmetrisch.
Ä. oder Ae. Äther.
äth. ätherisch.
alkal. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
B. Bildung.
Bzl. Benzol.
Bzn. Benzin.
ca. circa.
Chlf. Chloroform.
D. Dichte. (Spez. Gewicht).
D^{16}. Spez. Gew. bei 16°.
D^{20}_4. Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
D.D. Dichten.
DD. Dampfdichte.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
Entw. Entwickelung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heifs.
Herst. Herstellung.
k. kalt.
K. elektr. Dissoc.-Konst.
Kp. Siedepunkt.
Kp_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
KW-stoff Kohlenwasserstoff
konz. konzentriert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
n. normal; dagegen bedeutet:
N- an Stickstoff gebunden.
Nd. Niederschlag.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent. ‰ Promille.
%ig. prozentig. ‰ig. promillig.
Prod. Produkt.
Rk. Reaktion.
S. Säure.
s. symmetrisch.
schm. schmelzend, schmilzt.
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unt. d. Mikroskop.
V. Vorkommen.
v. benachbart.
Verb. Verbindung.
verd. verdünnt.
Verf. Verfahren.
Vf. Verfasser.
Vers. Versuch.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

Durch Verdoppelung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge, SS. Säuren, Vff. (die) Verfasser.

In den Schlufscitaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

Sci 1285.52

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. **Nr. 1.** **4. Juli.**

Apparate.

Armand Gautier, *Ofen für feste beliebig zu regulierende Temperaturen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 326—31. 5/5. — C. **1900**. I. 793.) HESSE.

G. Massol, *Über ein Thermokalorimeter mit Reservoir.* Um das Thermokalorimeter von REGNAULT in mehreren weit auseinander liegenden Temperaturintervallen benützen zu können, hat es der Vf. mit einer Einrichtung versehen, die den in den Maximalthermometern von WALFERDIN und in den BECKMANN'schen Thermometern angewandten ähnlich ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1126—28. [23/4.*].) BODLÄNDER.

Moscheles u. Storch, *Über ein neues Laboratoriumsfilter.* Dieser den Filterpressen des Großbetriebes nachgebildete App. ist durch Fig. 1 u. 2 erläutert. Die ganze Filterpresse ist etwa 20 cm lang. Die einzelnen Kammern sind aus verzinktem Eisen oder Porzellan hergestellt und werden nach den in Fig. 3 angegebenen Bezeichnungen *A* 1 2 1 etc. aufeinander gelegt. Zwischen die einzelnen Teile wird immer ein Filtertuch, von der dem betr. Stoff entsprechenden Dichtigkeit, eingelegt. Zum Ausschneiden dieser Filtertücher wird eine Blechschablone mitgeliefert. Nachdem das Filter zusammengebaut ist, wird die Druckschraube mittels des Schraubenschlüssels fest angezogen (Fig. 2) und das Filter nach der Anordnung Fig. 3 aufgestellt. Das Gefäß *A* mit der zu filtrierenden Fl. wird ca. 50 cm höher als die

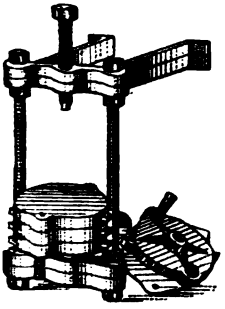


Fig. 1.

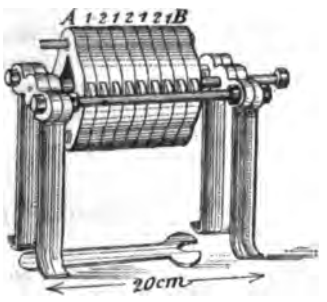


Fig. 2.

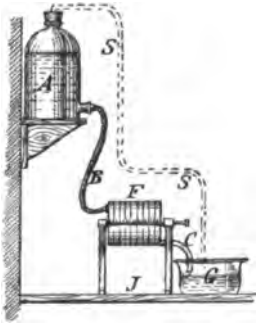


Fig. 3.

Filterpresse aufgestellt u. durch Schlauch *B* mit derselben verbunden. Die filtrierte Fl. tritt durch den Schlauch *C* in das Sammelgefäß *G*. Bei *J* kann ein Gefäß zum Auffangen des Filterrückstandes aufgestellt werden. Durch Verb. der Gefäße *A* u. *G* mittels eines Schlauches *S* (in Fig. 3 punktiert dargestellt) kann man unter Luftabschluß filtrieren. Setzt man diesen Schlauch *S* mit einer Luftpumpe in Verb., so ist Filtration unter Vakuum ermöglicht. Da das Filter in allen seinen Teilen geschlossen ist, kann man dasselbe in ein Heißwasser- oder Dampfbad einsetzen und so bei höheren Temperaturen filtrieren.

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY

JAN 14 1931

Die Vorteile dieses Filters mit ca. 200 qcm freier Filtrierfläche, welche zu gleicher Zeit (nicht hinter einander) in Funktion treten, sind leicht ersichtlich u. liegen besonders in Folgendem: 1. Das Filter arbeitet selbstthätig ohne jegliche Bedienung, Nachgiefsen ist nicht erforderlich. Überlaufen des Filters ist ausgeschlossen. — 2. Es kann abends angestellt werden, früh ist die Filtration beendet. — 3. Es ermöglicht Filtration unter Luftabschlufs, bei Verb. mit einer Luftpumpe sogar unter Vakuum, daher ist — 4. Oxydation des Filtrates und der Verlust von flüchtigen, ätherischen, alkoholischen etc. Lösungsmitteln ausgeschlossen. — 5. Es ermöglicht Filtration bei höheren Temperaturen, indem die ganze Filtereinrichtung in ein Warmwasser- oder Dampfbad eingestellt wird.

Das Filter ist gesetzlich geschützt u. wird von der Fabrik chemischer Apparate MAX KAEHLER & MARTINI, Berlin W., geliefert. (Chem.-Ztg. **24**. 489.) ARENDT.

Herm. Thiele, *Aus der Laboratoriumspraxis. Über eine Fehlerquelle bei der Verwendung von Bürettenschwimmern:* Beim Gebrauch eines Schwimmers liest man nicht dasjenige Volum der Bürette ab, das zwischen den beiden Einstellungen der Schwimmermarke liegt, sondern dasjenige, welches den beiden Schwimmermenisken entspricht. Diese beiden Volume sind aber nur gleich, wenn das Bürettenrohr völlig zylindrisch ist. Anderenfalls entstehen recht merkbare Fehler, so an einer geaichten 50 ccm-Bürette ein Ablesefehler von 0,18 ccm. Die Gröfse des Fehlers hängt von der Verschiedenheit der Querschnitte des Bürettenrohres ab, aber auch von der Form des Schwimmers. Der Fehler vermindert sich mit der Entfernung zwischen Meniskus u. Schwimmermarke und ist bei Kugelschwimmern am geringsten, nächstdem bei halbkugelig geschlossenen Schwimmern ohne Ösen. Bei Ablesungen ohne Schwimmer ist der tiefste Punkt des Meniskus als Ablesungsstelle zu nehmen. (Z. öffentl. Ch. **6**. 172—74. 15/5. Dresden.) WOY.

J. Livingston R. Morgan, *Eine neue Brücke zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft mit Hilfe des Lippmann'schen Elektrometers.* Es wird ein LECLANCHÉ-Element kurz geschlossen durch einen blanken Manganindraht von 1 m Länge und etwa 50 Ohm u. 13 Spulen, deren jede genau denselben Widerstand hat wie der blanke Draht. Die zu messende elektromotorische Kraft schaltet man gegen einen Gleitkontakt auf dem blanken Draht und eine passende Anzahl der Spulen. Wenn durch einen passenden Vorschaltwiderstand die elektromotorische Kraft an den Enden auf genau 1,4 Volt abgeglichen ist, kann man durch Verschiebung des Gleichkontaktes zwischen 0 und 1,4 Volt jede elektromotorische Kraft bis auf 0,002 Volt ablesen. (Journ. Amer. Chem. Soc. **22**. 202—4. April.) BODLÄNDER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Dolezalek, *Nachtrag zu meiner Arbeit: Beiträge zur Theorie des Bleiakkumulators.* (Vgl. Z. f. Elektrochemie **5**. 533; C. **99**. II. 83.) Die Hydrolyse des Bleisulfats in reiner wss. Lsg. war früher zu 15% berechnet worden. Es war aber bei der Aufstellung der zur Berechnung dienenden Formel die Annahme gemacht worden, dafs die Dampfdruckerniedrigung des gelösten Bleisulfats gegen diejenige der Schwefelsäure klein ist, welche Annahme für äufserst verdünnte SS. nicht zutrifft. Die genauere Berechnung ergiebt eine Hydrolyse von etwa 5%. (Z. f. Elektrochemie **6**. 537. 17/5.) BODLÄNDER.

C. G. L. Wolf, *Die Elektrolyse von Natriumchlorid.* Von dem beistehenden App. (Fig. 4) hebt der Vf. hervor, dafs bei Benutzung desselben die Temperatur konstant und die Versuchsanordnung ohne Störung des Vorganges verändert werden

kann. Die seitlichen Schenkel des U-Rohres haben eine Länge von 10 und eine Weite von 2 cm, die mittlere Röhre ist 15 cm lang und enthält einen Rührer. Durch die Bohrungen der Gummistopfen ist, wie ersichtlich, je ein Thermometer, resp. die Stromleitung geführt. Senkrecht zur Ebene, in welcher sich die drei Schenkel befinden, sind an den äußeren Röhren zwei engere angebracht, welche zur Ableitung der Gase dienen u. zu diesem Zwecke mit einem Dreiweghahne in Verbindung stehen. Zum Sammeln des Gases wird ein Nitrometer von SCHIFF benutzt.

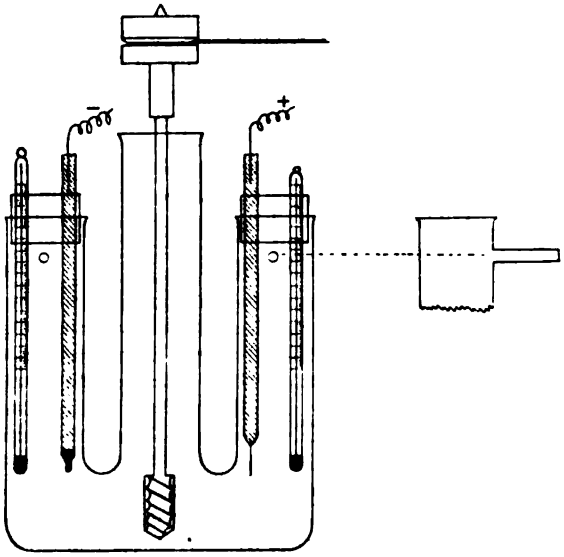


Fig. 4.

Zur Erprobung der Wirksamkeit des Apparates teilt der Vf. eine Versuchsreihe der Elektrolyse von Natriumchlorid mit, welche unter ähnlichen Verhältnissen wie die Verss. von MÜLLER (Z. anorg. Ch. **22**. 33; C. **99**. II. 1009) unternommen wurde. Die etwas abweichenden Ergebnisse werden auf sorgfältige Durchmischung und Konstanthaltung der Temperatur zurückgeführt. (The Journ. of Physical Chem. **4**. 200—6. März. Cornell University.) BÖTTGER.

Harry C. Jones und **Arthur W. Smith**. *Die Lösungstension von Zink in Äthylalkohol.* Die Vff. bestimmen die Lösungstension von Zink in A. indem sie Zink in eine alkoh. Lsg. von Chlorzink eintauchen lassen. Die elektromotorische Kraft des Elements $Zn—{}^1/_{10}$n. $—ZnCl_2$ (alkoh. Lsg) $—{}^1/_{10}$n. $ZnCl_2$ (wss. Lsg.) —Zn beträgt 0,195 Volt. Um die Lösungstension des Zinks in A. zu bestimmen, mußte noch die Dissociation einer alkoh. $^1/_{10}$ n. Zinkchloridlsg. gemessen werden. Diese beträgt als Mittel von sechs Bestimmungen 6,5%. Die daraus berechnete Lösungstension von Zink in A. ist annähernd gleich der Lösungstension in W., dividiert durch 10^6. (Amer. Chem. J. **23**. 397—403. Mai. Chem. Lab. JOHNS HOPKINS University.) POSNER.

Emil Bose und **F. Jüttner**, *Über die Eigenschaften der Becquerelstrahlen.* Die Vff. geben eine vollständige und übersichtliche Zusammenfassung der Untersuchungen von BECQUEREL, den CURIES, GIESEL, ELSTER und GEITEL, SCHMIDT u. a. über die von Uranium, Thorium, Titan, Radium und Polonium ausgehenden Strahlen. (Chem.-Ztg. **24**. 417—20. 16/5.) BODLÄNDER.

Robert Hart Bradbury, *Racemismus.* (Forts. zu Journ. Franklin Inst. **149**. 299; C. **1900**. I. 1060.) Es werden die Erscheinungen des Gleichgewichts zwischen optischen Antipoden und ihrer racemischen Verb., die Halbracemie, die B. isomorpher Mischungen aus den optischen Antipoden, die Methoden der Unterscheidung von

Racemie und inaktivem Gemisch und der Trennung der Antipoden auf Grund der neueren Litteratur übersichtlich besprochen. (Journ. Franklin Inst. **149**. 369—86.) BODLÄNDER.

Azariah T. Lincoln, *Physikalische Reaktionen und das Massenwirkungsgesetz.* Unter physikalischen Rkk. versteht der Vf. solche, bei denen es sich um Vorgänge handelt, wo die für die Bestimmung des Gleichgewichts notwendigen Faktoren der beteiligten Stoffe nicht notwendig, sondern meistens nicht ganzzahlig sind. Es werden speziell die Fälle zweier nicht, resp. teilweise mischbarer Fll. mit einem dritten in beiden l. Stoffe (Fl. oder fester Körper) und die sich daraus ergebende Fällbarkeit eines Bestandteiles durch einen anderen erörtert. — Der Vf. leitet Ausdrücke ab, mit deren Hilfe die Beziehungen zwischen den in einer Phase vorhandenen Mengen der einzelnen Bestandteile dargestellt werden, wenn die Zus. der Phase dadurch bestimmt ist, daſs sich bei Änderung der Menge des einen Bestandteils eine zweite Phase abscheidet.

Experimentell hat der Vf. das System: Bzl., W., A. untersucht, und zwar in der Weise, daſs zu einer konstanten Menge Bzl. eine bestimmte abgemessene oder gewogene Menge W. und zu diesem Gemisch unter geeigneten Vorsichtsmaſsregeln so viel A. gegeben wurde, bis eben eine homogene Phase entstand. Für dieses System stellt die schon von TAYLOR (The Journ. of Physical Chem. **1**. 718; C. **98**. I. 171) benutzte Formel in einem ziemlich weiten Bereich der Verschiedenheit der Zus. die Thatsachen gut dar, trotz der nicht unerheblichen und mehrfachen Versuchsfehler.

Zur Bestimmung der Zus. der einzelnen Phasen hat der Vf. die Methode der Widerstandsmessung angewendet, indem bestimmte Volume mit bekannten Volumen einer KCl-Lsg. und von A. verdünnt wurden. Mit Hilfe einer empirisch ermittelten Tabelle konnte der Gehalt an A. und die Zus. in Bezug auf die anderen Bestandteile auf graphischem Wege ermittelt werden. (The Journ. of Physical Chem. **4**. 161—87. März. [5. Febr.] Cornell University.) BÖTTGER.

W. H. Krug und **Frank K. Cameron**, *Über das System Wasser, Phenol und Chlorwasserstoffsäure.* Die Vff. teilen die Ergebnisse ihrer Versuche mit über die Abhängigkeit der Temperatur, bei welcher Gleichgewicht zwischen Dampf, Phenol (fest), Phenol und HCl in W. und W. in Phenol besteht, von dem Gehalt der wss. Phase an HCl. Für die Bestandteile: W.—Phenol liegt die Gleichgewichtstemperatur bei $+0{,}8^{\circ}$ und steigt während eines gröſseren Intervalls dem Gehalt an HCl proportional bis zu $25{,}26^{\circ}$ für konz. Säure. Eine Gehaltsbestimmung auf diesem Wege für volumetrische Zwecke dürfte sich nur für Fälle eignen, in denen eine Genauigkeit von 2—3% hinreichend ist. (The Journ. of Physical Chem. **2**. 188—92. März. Washington. Division of Chemistry, Department of Agriculture.) BÖTTGER.

Paul Saurel, *Über zwei Theoreme von Gibbs.* Vf. giebt eine mathematische Ableitung, die sich nicht auszugsweise wiedergeben läſst, dafür, daſs sich die Gleichungen 129 und 132 für mono- und divariante Systeme in GIBB's Werk als ein Spezialfall des CLAPEYRON'schen Theorems ergeben. (The Journ. of Physical Chem. **4**. 193—99. März. [Januar.] Bordeaux.) BÖTTGER.

Charles Touren, *Löslichkeit eines Gemisches von Salzen mit einem gemeinsamen Ion.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 208; C. **1900**. I. 1060.) Der Vf. hat Versuche über die Löslichkeit des Bromkaliums in Chlorkaliumlsgg. und des Chlorkaliums in Bromkaliumlsgg. angestellt u. hebt als besonders interessant das Ergebnis hervor, daſs zwei isomorphe Stoffe keine Lsgg. geben können, die für die beiden reinen Stoffe gesättigt sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1252—54. 7/5.) BODLÄNDER.

W. B. Hardy, *Eine vorläufige Untersuchung der Bedingungen, welche die Stabilität von nicht umkehrbaren Hydrosolen bestimmen.* Über die wesentlichen Ergeb-

nisse dieser Arbeit ist schon nach anderer Quelle (Proc. Royal Soc. London **66**. 110; C. **1900**. I. 899) berichtet worden. Von den Versuchen seien noch diejenigen erwähnt, durch die der Einfluſs der Wertigkeit der wirksamen Ionen auf die Fällung von Kolloiden untersucht wurde. Dialysierte Kieselsäure ist elektronegativ. Ihre Fällung durch Neutralsalze wird durch deren Metall bedingt, und sie ist am stärksten bei Salzen des Aluminiums, schwächer bei denen der zweiwertigen, noch schwächer bei denen der dreiwertigen Metalle. Dagegen ist ein Ersatz von SO_4 durch Cl_2 oder $(NO_3)_2$ ohne Einfluſs. Die elektropositiven Teilchen des Proteïds werden durch Sulfate, z. B. $CuSO_4$ und Na_2SO_4 augenblicklich, durch Chloride, z. B. $CuCl_2$, NaCl, gar nicht gefällt. Die Fällung der elektropositiven Stoffe erfolgt durch Anionen, und es sind von ihnen die zweiwertigen weit wirksamer als die einwertigen, während bei gleichem Anion die Wertigkeit des Kations von geringem Einfluſs ist. Allerdings superponiert sich hierüber noch der Einfluſs der Hydrolyse, bezw. der sauren Rk. der Salze, der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen u. anderer Umstände. (Z. physik. Ch. **33**. 385—400. 18/5.) Bodländer.

V. Rothmund, *Die Änderung der Löslichkeit durch Salze.* Die Löslichkeit des *Phenylthiokarbamids* in W. wird durch Ggw. von Salzen in der Lsg. erniedrigt. Es wurde bei Salzkonzentrationen von $^1/_8$—$^1/_1$ n. die relative Löslichkeitserniedrigung $\frac{l_0-l}{l_0}$ bestimmt, wobei l_0 die Löslichkeit in W., l in der Salzlsg. bedeutet. Bei K_2SO_4, Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$ und Na_2CO_3 ist die relative Löslichkeitserniedrigung angenähert der Konzentration proportional, und der Ausdruck $\frac{l_0-l}{n \cdot l_0}$, worin n die Normalität bedeutet, ist für die 5 Salze nahe gleich groſs, etwa 0,40. Dagegen findet eine solche Proportionalität nicht statt bei den Salzen der einwertigen Anionen KNO_3, $NaNO_3$, NH_4NO_3, $LiNO_3$, $^1/_2$ $Ba(NO_3)_2$, $KC_2H_3O_2$. Die Löslichkeitserniedrigung durch diese Salze ist sehr klein. Ammoniumnitrat bewirkt sogar eine nicht unbeträchtliche Erhöhung der Löslichkeit. Der Einfluſs der Salze auf die relative Löslichkeitserniedrigung ist bei dem Phenylthiokarbamid etwa derselbe wie nach den Untersuchungen von Steiner, Gordon, Roth, Setschenow u. Euler bei Wasserstoff, Stickoxydul, Kohlendioxyd und Äthylacetat. Das gilt sowohl für die Reihenfolge der Salze in bezug auf die relative Löslichkeitserniedrigung als für die Gröſsenordnung von deren Wert.

Die relative Löslichkeitserniedrigung ist von der Temperatur unabhängig. Daraus folgt, daſs bei der Auflösung des Phenylthiocarbamids in W. ebensoviel Wärme absorbiert wird wie bei der Auflösung in der Salzlösung. — Als Ursache der Löslichkeitserniedrigung durch Salze ist dem Vf. die Bindung des Lösungswassers durch Ionen am wenigsten unwahrscheinlich. (Z. physik. Ch. **33**. 401—14. 18/5.) Bodl.

H. Danneel, *Chemische Kinetik u. freie Energie der Reaktion* $2HJ + 2Ag = 2AgJ + H_2$. Es wurde durch Schütteln von Jodwasserstofflsgg. mit fein verteiltem Platin und Silber in einer Wasserstoffatmosphäre Jodsilber gebildet und die Geschwindigkeit der Rk. durch Messung der Leitfähigkeit gemessen. Die Rk. ist umkehrbar. Schüttelt man W. mit fein verteiltem Jodsilber, Silber u. Platin in einer Wasserstoffatmosphäre, so wird ein Teil des Jodsilbers reduziert, und Jodwasserstoff entsteht. Beide Rkk. nähern sich demselben Gleichgewichtsverhältnis zwischen Jodwasserstoff und Wasserstoff bei Ggw. von festem Jodsilber u. Silber. Es wurde das Gleichgewicht nahezu erreicht und die Geschwindigkeit beider Rkk. gemessen. Obwohl der Druck des Wasserstoffs bei den Verss. nicht variiert wurde, stellt der Vf. doch Formeln für die Reaktionsgeschwindigkeit auf, aus deren Prüfung an den Beobachtungen er den Schluſs zieht, daſs der Wasserstoff in Form von freien Atomen nicht von Molekülen an der Rk. Teil nehme. Das Verhältnis der Geschwindigkeits-

konstanten der beiden entgegengesetzten Rkk. ist der Gleichgewichtskonstanten gleich. Aus letzterer ergiebt sich die Konzentration der gesättigten Jodsilberlsg. $0{,}567 \times 10^{-8}$-normal. (Z. physik. Ch. **33**. 415—44. 18/5.) BODLÄNDER.

Rudolf Schenck, *Über eine Methode zur Ermittelung des Umwandlungspunktes monotrop-dimorpher Körper.* Dimorphe Stoffe können, ohne zu schm., ineinander übergeführt werden, wenn der Umwandlungspunkt tiefer liegt als der F. Die monotrop-dimorphen Stoffe schm. aber bei der Erwärmung der bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Modifikation, ehe sie sich in die andere Modifikation verwandeln, und es kann daher der Umwandlungspunkt nicht direkt bestimmt werden. Eine Bestimmung des Umwandlungspunktes gelingt aber auch in diesem Falle, wenn man für beide Modifikationen die Erniedrigung des F. durch Zusatz eines fremden Stoffes ermittelt. Ist die Erniedrigung bei den beiden Modifikationen Δ und Δ', und sind die FF. S und S', so ist $\frac{U-S}{U-S'} = \frac{\Delta}{\Delta'}$.

Es gelang, festzustellen, dafs der Umwandlungspunkt der beiden bei 93,32 und 91,58° schm. Modifikationen des *m-Nitro-p-acettoluids* bei 105,9° liegen mufs. *Monochloressigsäure* bildet zwei Modifikationen vom F. 62° und 52°. Die Erniedrigung des F. beider Modifikationen ist nahezu gleich grofs, woraus folgt, dafs der Umwandlungspunkt sehr hoch über den beiden FF. liegen mufs. (Z. physik. Ch. **33**. 445—52. 18/5. Marburg.) BODLÄNDER.

J. H. Adriani, *Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen optischer Antipoden.* An der Hand der von ROOZEBOOM angestellten Überlegungen diskutiert der Vf. die Merkmale, die für den Unterschied zwischen racemischen Verbb., inaktiven Konglomeraten und pseudoracemischen Mischkrystallen als entscheidend angesehen worden sind. Krystallographische Übereinstimmung zwischen aktiven und inaktiven Formen ist kein sicheres Kennzeichen für die auf Isomorphie der Antipoden beruhende Pseudoracemie. Die D. ist ebenfalls kein sicheres Merkmal der Racemie, weil auch bei verschiedener D. des inaktiven Krystalls gegenüber den Antipoden Pseudoracemie nicht ausgeschlossen ist. Die Regel von RETGERS, wonach D. der isomorphen Mischungen sich aus D. der Komponenten nach der Mischungsregel berechnen läfst, bei gleicher D. beider Komponenten also gleich dieser sein mufs, ist keineswegs einwandsfrei bewiesen. Bei flüssigen, gelösten oder gasförmigen Prodd. ist der Unterschied zwischen racemischer Verb. und inaktivem Gemisch noch schwieriger festzustellen, und es ist noch kein Fall der Zugehörigkeit zu der einen oder der anderen Gruppe sicher nachgewiesen.

Der Schmelzpunkt des inaktiven Körpers giebt für sich im Vergleich mit dem F. der reinen Komponenten auch noch keinen Aufschlufs. Schmilzt die i-Form höher oder ebenso hoch wie die d- und l-Formen, so kann sie racemisch oder pseudoracemisch sein; schmilzt sie niedriger, so kann sie racemisch, pseudoracemisch oder ein Konglomerat sein. Sichere Resultate erhält man nur, wenn man das ganze Gebiet der Schmelzkurve von Gemischen mit 100% bis zu solchen mit 0% an dem einen Bestandteil aufnimmt. Verläuft die Schmelzkurve kontinuierlich mit einem Maximum oder Minimum, so liegen Mischkrystalle vor. Treten zwei Kurven auf, die einander bei der Mischung aus 50% d- und 50% l-Verb. schneiden, so ist das feste Gemisch ein mechanisches Konglomerat und der tiefste Punkt ein eutektischer. Besteht die Kurve aus zwei absteigenden und einem dazwischen befindlichen scharf abgesetzten Ast mit einem Maximum bei 50% d- und 50% l-Verb., so liegt die racemische Verb. vor.

Es werden vor Anführung der eigenen Verss. des Vf.'s die von CENTNERSZWER (Z. physik. Ch. **29**. 715; C. **99**. II. 742) ausgeführten besprochen. Der Vf. fand, dafs die beiden Antipoden des *Weinsäuredimethylesters*, des *Diacetylweinsäuredimethyl-*

esters, der *Mandelsäure* und des *Benzoylstrahydrochinaldins* in der Nähe ihres F. racemische Verbb. bilden, daſs dagegen die beiden Formen des *Campheroxims* und des *Carvoxims* eine kontinuierliche Mischungsreihe bilden. Bei dem Campheroxim ist der F. aller Mischungen der gleiche, wie der der Komponenten, bei dem Carvoxim liegt der F. der 50%igen Mischung am höchsten. Übrigens hebt der Vf. in Ergänzung der Ausführungen von Roozeboom hervor, daſs die bei Carvoxim u. Campheroxim gefundenen Schmelzkurven ebensowohl gedeutet werden können durch die Annahme isomorpher Mischungen zwischen den Antipoden, als von isomorphen Mischungen der racemischen Verb. mit der einen oder anderen der beiden Antipoden.

Beide Campheroxime treten in zwei Modifikationen auf, u. sie bilden in beiden Modifikationen miteinander eine kontinuierliche Mischungsreihe. Der Vf. untersuchte die vollständige Kurve der Umwandlungspunkte der beiden Modifikationen in den Mischungen von 0—100%. — Durch die angeführten Unterss. kann nur Aufschluſs gegeben werden über den Zustand des inaktiven Körpers in der Nähe des F. Beim i-Campheroxim bilden sich die Mischkrystalle nur zuerst aus dem Schmelzfluſs. Dann wandeln sie sich, ohne chemische Veränderung zu erleiden, in Krystalle der racemischen Verb. um. Diese Umwandlung vollzieht sich nicht nur bei dem 50%igen i-Körper, sondern auch, wiewohl bedeutend verlangsamt, bei Gemischen bis herab zu 30 resp. 70%. Vielleicht liegt beim Carvoxim etwas ähnliches vor. (Z. physik. Ch. **33**. 453—76. 18/5. Amsterdam.) Bodländer.

James Barnes, *Über die Erniedrigung des Gefrierpunktes durch Gemische von Elektrolyten*. Die Gefrierpunktserniedrigung einer Mischung läſst sich nach der Formel berechnen:

$$\Delta = M_1 N_1 [1 + \alpha_1 (m_1 - 1)] + M_2 N_2 [1 + \alpha_2 (m_2 - 1)] + + +$$

Hier bedeuten α_1, α_2 die Dissociationskoeffizienten der einzelnen Elektrolyte in der Mischung, die nach der von Mac Gregor und dem Vf. ausgebildeten Methode sich berechnen lassen. m_1, m_2 sind die Zahlen der Ionen, in die die Elektrolyte zerfallen. N_1, N_2 sind die Konzentrationen, M_1, M_2 die Molekularerniedrigungen. Zur Bestimmung der letzteren wurden zunächst einfache Stoffe untersucht. Es wurde für *Chlorkalium*, *Chlornatrium* und *Salzsäure* zwischen den Konzentrationen 0,0001 und 0,01 die Leitfähigkeiten bei 0° und 18° bestimmt. Aus dem ziemlich konstanten Verhältnis $\frac{\mu_{18} - \mu_0}{\mu_{18}} = 0{,}366$ für KCl, 0,381 für NaCl und 0,301 für HCl wurden mit Hilfe der für 18° von Kohlrausch ermittelten Werte für 0° die μ_∞ berechnet zu 833 bei KCl, 682 bei NaCl und 2628 bei HCl. Darauf wurden dann die Dissociationsgrade bei 0° bestimmt.

Konzentration	Dissociationsgrad bei 0°		
	KCl	NaCl	HCl
0,03	0,910	0,896	0,966
0,05	0,892	0,877	0,956
0,08	0,875	0,860	0,942
0,10	0,862	0,850	0,933
0,20	0,832	0,815	0,910
0,30	0,819	0,787	0,898
0,40	0,804	0,765	0,884

Es wurden ferner für diese Lagg. die Gefrierpunktserniedrigungen bestimmt und aus ihnen und der Summe der undissociierten Moleküle und der Ionen wurde die Molekulardepression ermittelt. Diese steigt bei Chlorkalium zwischen 0,03 und 0,40.

— Normal nur von 1,85 auf 1,87, bei Chlornatrium dagegen von 1,89 auf 1,93 und bei Chlorwasserstoff von 1,83 auf 1,93. Da die Molekulardepression mit der Konzentration steigt, wurde angenommen, daſs in gemischten Lsgg. für jeden Elektrolyten die Molekulardepression so groſs ist, wie wenn die Gesamtkonzentration der Lsg. nur von diesem Elektrolyten herrührte.

Es wurden die Gefrierpunktserniedrigungen bestimmt an Lsg., die neben 0,05 oder 0,30 Mol. KCl 0,03—0,40 NaCl enthielten. Die Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Depressionen sind sehr klein und unregelmäſsig verteilt. Gleiches gilt für Mischungen von NaCl und HCl in wechselnden Verhältnissen, sowie für Mischungen von allen drei Stoffen. Es wird dadurch die Richtigkeit der Formel und der gemachten Annahme bestätigt. (Transactions of the Nova Scot. Inst. of Sc. **10**. 139—61; Sep. vom Vf.) BODLÄNDER.

Julius Stieglitz, *Bemerkungen über Vorlesungsversuche, um Gleichgewicht und Dissociation zu zeigen.* I. **Gleichgewicht und Gasdissociation.** Man kann die Wirkung eines Überschusses von Phosphortribomid auf die Dissociation von Pentabromid zeigen durch Vergleich der Farbintensität des Bromdampfes in zwei Tuben, die folgendermaſsen beschickt sind: Zugeschmolzene Röhrchen, die 0,029 g Brom (1 Mol.) und 0,058 g Phosphortribomid (ca. 1 Mol.) werden in ein dickwandiges Glasrohr gebracht und dieses zugeschmolzen, nachdem es bis auf 3 mm Druck evakuiert ist. Die kleinen Röhrchen werden durch Schütteln zerbrochen. Ein zweites Rohr wird ebenso mit 0,029 g Brom (1 Mol.) und 0,45 g Tribomid (9 Mol.) beschickt. Beide Röhren werden im Wasserbad erhitzt, wobei die erstere intensivere Färbung zeigt als die zweite. In ähnlicher Weise werden zwei Röhren mit 0,029 g Brom und 0,029 g Phosphortrichlorid, resp. mit 0,029 g Brom und 0,155 g Phosphortrichlorid beschickt. Hier ist der Farbenunterschied bei 40—55° am deutlichsten, und zwar ist das zweite Rohr dunkel und zeigt die gröſsere Tendenz des Trichlordibromids zu dissociieren.

II. **Gleichgewicht und elektrolytische Dissociation.** Die Unterdrückung von Hydroxylionen des Ammoniumhydroxyds durch starkes Anwachsen der Konzentration an Ammoniumionen beim Hinzufügen eines leicht dissociierenden Ammoniumsalzes kann leicht folgendermaſsen gezeigt werden. W., das etwas Phenolphtalein enthält, wird durch 1—2 Tropfen verdünntes Ammoniak rot gefärbt. Diese Farbe verschwindet, wenn man einige Tropfen konzentrierter Salmiaklsg. hinzufügt. An der konzentrierten Salmiaklsg. wird noch besonders gezeigt, daſs sie nicht etwa sauer reagiert, indem sie an sich mit Phenolphtalein eine gelbe Färbung giebt. (Amer. Chem. J. **23**. 404—8. Mai. [19/2.] Chicago.) POSNER.

Anorganische Chemie.

A. F. Holleman, *Über die freiwillige Zersetzung der Thioschwefelsäure.* Gelegentlich der Arbeit von OETTINGEN (Z. physik. Ch. **33**. 1; C. **1900**. I. 941) hebt der Vf. hervor, daſs er in seiner früheren Untersuchung (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 71; C. **95**. II. 279) den direkten Nachweis gebracht hat, daſs die Zers. nicht erst anfängt, wenn die Schwefelausscheidung sichtbar wird, sondern daſs letztere sich verzögert bemerkbar macht. Wird die Lsg., kurz nachdem sie angesäuert ist, wieder neutral gemacht, so scheidet sich nach einigen Sekunden aus der bisher klaren Lsg. Schwefel ab, der während der kurzen Zeit der sauren Rk. abgespalten aber nicht abgeschieden war. — Daſs Wasserstoffionen die Zers. der Thioschwefelsäure beschleunigen, ist kein Beweis dafür, daſs die Zers. auf einer Ionenrk. beruht. Zufuhr der Wasserstoffionen vermehrt auch die Menge der undissociierten Thioschwefelsäure u.

müfste demnach auch dann die Zers. beschleunigen, wenn diese von einem Zerfall der undissociierten S. herrührt. (Z. physik. Ch. **33**. 500—1. 18/5. Groningen.) BODL.

H. Moissan und **P. Lebeau**, *Darstellung, Eigenschaften und Analyse des Thionylfluorids.* Zur Darst. des Thionylfluorids SOF_2 wird ein Gemisch aus 26,4 g AsF_3 u. 35,7 g $SOCl_2$, gemäfs der Gleichung:

$$2AsF_3 + 3SOCl_2 = 3SOF_2 + 2AsCl_3,$$

rasch in Glasröhren von 20 mm Durchmesser, die an einem Ende geschlossen sind, eingefüllt. Jedes Rohr enthält ca. 2 ccm des Gemisches. Der untere Teil der Röhren wird sofort abgekühlt, um einen vorzeitigen Eintritt der Rk. zu verhindern, der obere Teil an der Lampe ausgezogen und zugeschmolzen. Die Röhren werden dann 30 Minuten lang auf 100° erhitzt und nach dem Erkalten auf —80° abgekühlt. Man öffnet die Röhren und fängt das sich bei —35° verflüchtigende Thionylfluorid über Hg auf. Geringe Mengen von beigemengtem AsF_3 und $SOCl_2$ entfernt man, indem man das Gas durch eine auf —23° abgekühlte, kleine, gläserne Schlange leitet oder es von neuem verflüssigt.

Farbloses, an feuchter Luft schwach rauchendes Gas, riecht gleich unangenehm erstickend wie Kohlenstoffoxychlorid, Kp. ca. —32°, D. im Mittel 2,93 (Theorie 2,97), l. in $AsCl_3$, Ä., Terpentinöl und Bzl. Bei der Einw. eines Induktionsfunkens auf das Gas wird zunächst eine geringe Menge Fluor frei, sodann bildet sich, sobald das Glas mit in Rk. tritt, SiF_4 und SO_2. Beim Erhitzen zers. sich das Thionylfluorid, wenn es vollkommen trocken ist, erst bei 400° langsam in SiF_4 und SO_2:

$$2SOF_2\ (4\ Vol.) + SiO_2 = SiF_4\ (2\ Vol.) + 2SO_2\ (4\ Vol.).$$

Natrium zers. das Gas in der Nähe seines F. und absorbiert es dabei vollständig. W. zers. die Verb. bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam im Sinne folgender Gleichung:

$$SOF_2 + H_2O = SO_2 + 2HF.$$

Vff. haben aufserdem die Einw. von H, O, S, P, H_2S, NH_3 und HCl auf das Thionylfluorid studiert und den Verlauf dieser Rkk. eingehend beschrieben. — Die Analyse des Thionylfluorids wurde durch Erhitzen des Gases und durch Zers. eines bestimmten Volums mit W. ausgeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1436—42. [28/5.*].) DÜSTERBEHN.

F. D. Crane, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Tellurs.* Tellur kann leicht aus gewissen Rückständen der elektrischen Raffinierung der Edelmetalle gewonnen werden. Das betreffende Nebenprod. ist schon von WHITEHEAD (Journ. Americ. Chem. Soc. 17. 849; C. **96**. I. 85) beschrieben worden. Das Tellur wird durch Extraktion mit Salzsäure und Fällen mit saurem Natriumsulfit gewonnen. Auch durch Magnesium kann das Tellur gefällt werden, u. diese Methode hat für qualitative u. quantitave Zwecke manchen Vorteil. Tellur kann in sehr verdünnten Lagg. leicht mit saurem Sulfit nachgewiesen werden. Ebenso empfindlich kann Selen unabhängig von Tellur mit Ferrosulfat nachgewiesen werden. Nur unter besonderen Umständen fällt Ferrosulfat auf Tellur, wahrscheinlich weil sich Tellurdichlorid in der Lag. befindet. Um Fehlerquellen zu vermeiden und nur Salzsäure in die Lag. zu bringen, löst man das Tellur durch elektrolytisch entwickeltes Chlor. Selen kann aus Lagg. durch Tellur ausgefällt werden. Die Bestimmung von Tellur kann sowohl durch Fällung mit Magnesium oder mit Natriumbisulfit geschehen. Tellurtetrachlorid zers. sich mit W. in ziemlich komplizierter Weise bei Ggw. anderer Metalle. Reines Tetrachlorid giebt tellurige Säure, welche sich zu Tellurdioxyd zers. (Amer. Chem. J. **23**. 406—25. Mai.) POSNER.

Arthur Michael und **Wallace T. Conn**, *Über Chlorheptoxyd.* Um Chlorheptoxyd zu erhalten, stellen die Vff. reine Perchlorsäure nach einem modifizierten Verfahren dar. Sie erhitzen je 25 g Perchlorat mit 100 g Schwefelsäure (D^{15}. 1,839) unter 10—20 mm Druck im Paraffinbad in einem Fraktionierkolben. Bei 90° beginnt Perchlorsäure überzugehen, die in einer Kältemischung aufgefangen wird. Die Temperatur wird schliefslich bis 160° gesteigert und ca. 2 Stunden so gehalten. Die S. färbt sich beim Aufbewahren dunkel, explodiert aber nicht. Sie explodiert in Berührung mit Papier oder Holz, indem sie dasselbe verkohlt, aber nicht entzündet. Sie kann mit kaltem absoluten A. ohne Explosion gemischt werden und bildet anscheinend einen Ester, vom Bzl. wird sie unter Abscheidung einer kohligen Substanz reduziert, mit Jod bildet sie eine weifse Substanz, die beim Erhitzen Jod abgiebt und Jodsäure hinterläfst. Bringt man Phosphorpentoxyd in einer Kältemischung mit Perchlorsäure zusammen und erwärmt nach eintägigem Stehen in der Kältemischung bis auf 85°, so destilliert Chlorheptoxyd. Man kann es ohne Gefahr bei gewöhnlichem Druck destillieren. Kp. 82°. Es ist ein farbloses, sehr flüchtiges Öl, das sich beim Stehen unter Grünfärbung zers. Durch Schlag oder bei Berührung mit einer Flamme explodiert es mit grofser Heftigkeit. Mit Jod bildet es anscheinend Jodheptoxyd. (Amer. Chem. J. **23**. 444—46. Mai. Tuft's College Massachusetts.) Posner.

F. D. Chattaway und **K. J. P. Orton**, *Darstellung und Eigenschaften des sogenannten Stickstoffjodids.* Die Darst. des Stickstoffjodids nach den verschiedenen Methoden unter Anwendung von Jod in festem Zustand oder in Lsg. oder von Jodmonochlorid liefert stets dasselbe Prod., das die Zus. $N_2H_3J_3$ hat. Die beste Methode ist die mit Jodmonochlorid. Man läfst zur Darst. des letzteren 300 ccm Salzsäure (D. 1,15) und 28 ccm Salpetersäure (D. 1,41) auf 100 g fein gepulvertes Jod bei 40° einwirken und kocht dann zur Vertreibung des Nitrosylchlorids. Diese Lsg. wird nach dem Erkalten mit Eis auf etwa das dreifache Vol. verdünnt und in 1 l starkes Ammoniak und die etwa dreifache Menge Eis gegossen. Gieſst man eine $^1/_{10}$ n. Lsg. von Jodmonochlorid (15 ccm) zu einer $^1/_2$ n. Lsg. von Kaliumhydrat (100 ccm) und fügt schnell Ammoniak (10 ccm, D. 0,880) hinzu, so erhält man den Jodstickstoff krystallinisch, in kupferroten Nadeln. Auch amorpher Jodstickstoff ist scheinbar aus h. Ammoniak umkrystallierbar, in Wirklichkeit findet jedoch eine umkehrbare Rk. hierbei statt. Reiner Jodstickstoff ist neutral gegen Lackmus und giebt beim Schütteln mit Chlf. kein Jod ab. Er zers. sich in Berührung mit W. allmählich, sowie am Licht unter Abscheidung von Jod. Die Krystalle sind dichroïtisch, warscheinlich orthorhombisch und haben eine D. von ca. 3,5. (Amer. Chem. J. **23**. 363—68. Mai. London. St. Bartholomew's Hospital and College.) Posner.

F. D. Chattaway und **H. P. Stevens**, *Die Einwirkung reduzierender Agenzien auf Jodstickstoff.* Alle gewöhnlichen Reduktionsmittel zersetzen Jodstickstoff heftig unter B. von Jodwasserstoff und Ammoniak. Die Menge des hierbei oxydierten Reduktionsmittels ist stets doppelt so grofs, als der gebildeten Jodwasserstoffmenge entspricht, das Jod des Jodstickstoffs verhält sich also ebenso wie das Chlor der Hypochlorite. Die Arbeit berichtet über den zahlenmäfsigen Verlauf einer Reihe solcher Rk. mit Natriumsulfit, Arsentrioxyd, Antimontrioxyd, Zinnchlorür u. Schwefelwasserstoff. (Amer. Chem. J. **23**. 369—76. Mai. London. St. Bartholomew's Hospital and College.) Posner.

Edward Divers und **Masataka Ogawa**, *Ammoniumimidosulfit.* Die Vff. haben eine Verb. $3NH_3$. $2SO_2$ aufgefunden, welche die Konstitution $HN(SO_2NH_4)_2$ hat und welche zu Amidosulfit dieselbe Beziehung hat, wie sie zwischen Imidosulfat und Amidosulfat besteht. Wenn man Ammoniumamidosulfit sich in einem Strom von trockenem Wasserstoff oder Stickstoff bei einer Temperatur von nicht über 35°

zersetzen läfst, so hinterbleibt ein gefärbter Rückstand der fast unl. in absol. A. ist. Dieser Rückstand, der ll. in W. ist, kann mit Ausnahme einer kleinen Quantität Sulfat durch wiederholtes Behandeln mit 90%igem A. gel. werden. Wenn man die ersten gefärbten Fraktionen entfernt, so hinterläfst die Lg. beim Verdampfen über Schwefelsäure Krystalle von *Ammoniumimidosulfit*. Die Mutterlauge, die viel Ammoniumamidosulfat enthält, mufs durch Waschen mit 95%igem A. entfernt werden. Das Imidosulfit ist sehr zerfliefslich u. zeigt saure Rk. gegen Lackmus, infolge von Ammoniakverlust. Durch Auflösen des Ammoniumsalzes in 75%igem A. und Hinzufügen der genau äquivalenten Menge alkoh. Kalilauge erhält man reines krystallinisches *Kaliumimidosulfit*. Die Imidosulfite reagieren mit Silbernitrat ähnlich den Amidosulfiten und geben mit Bariumchlorid einen Nd. Dieser löst sich leicht in SS. Die Lg. riecht bald nach schwefliger S. und setzt Bariumsulfat ab. (Proceedings Chem. Soc. 16. 113. 24/5.) POSNER.

Berthelot, *Untersuchungen über die Bildung von Salpetersäure während der Verbrennungen: Kohlenstoff.* Die B. kleiner Mengen von HNO_3 oder in diese S. überführbaren Stickstoffoxyden bei der Verbrennung von H und KW-stoffen ist vielfach, zuerst von CAVENDISH, beobachtet worden. Vf. berichtet in der vorliegenden Abhandlung über eine Reihe diesbezüglicher Unterss., die er bei der Verbrennung von Kohlenstoff angestellt hat. In der ersten Versuchsreihe wurde Kohlenstoff in der Bombe durch O, der 8% N enthielt, unter 25 Atm. Druck, also bei konstantem Volum, verbrannt. Das Verhältnis der gebildeten CO_2 zur gebildeten HNO_3 war bei amorphem Kohlenstoff 106 CO_2 : 1 HNO_3, d. h. auf die Menge des in Reaktion getretenen O berechnet, wurden 3% des ursprünglich vorhandenen N verbraucht. Bei Verwendung von Graphit an Stelle von amorphem Kohlenstoff betrug diese Menge nur $^1/_5$, bei Verwendung von Diamant $^1/_8$. Gleichzeitig entstand neben HNO_3 eine Spur NH_3, und zwar entsprach die Menge desselben bei Verwendung von amorphem Kohlenstoff 4% des mit O in Rk. getretenen N. — In der zweiten Versuchsreihe wurde amorpher Kohlenstoff in einer O-Atmosphäre, die 8% N enthielt, bei Atmosphärendruck, also bei konstantem Druck in einer Bombe verbrannt. Das Verhältnis der gebildeten CO_2 zur gebildeten HNO_3 war 4000 CO_2 : 1 HNO_3; etwa 0,1% des N trat in Rk. — In der dritten Versuchsreihe wurde amorpher Kohlenstoff in einem Porzellanschiffchen in einer langen Glasröhre durch Überleiten von Luft verbrannt. Das Verhältnis der gebildeten CO_2 zur gebildeten HNO_3 war 36000 CO_2 : 1 HNO_3; etwa $^1/_{1000}$ des N trat in Rk.

Wenn diese HNO_3-Mengen auch nur äufserst gering sind, so sind sie doch nicht ohne Wert für den Ackerbau der zivilisierten Völker, denn die bei den verschiedensten Verbrennungsprozessen entstehende HNO_3 gelangt durch den Regen und Tau in die Ackererde. Vf. nimmt an, dafs im Seine-Departement jedes Jahr 4 Millionen Tonnen brennbare Substanz verbrannt werden, die jährlich ungefähr 367000 kg HNO_3, also täglich etwa 1000 kg erzeugen. Es kommen demnach auf den Hektar dieses Departements jährlich etwa 8 kg HNO_3. Für ganz Frankreich ist diese Zahl pro Hektar natürlich eine weit geringere. Bezüglich der Einzelheiten vergl. das Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1345—53. [21/5.*].) DÜSTERBEHN.

Berthelot, *Bildung von Salpetersäure bei den Verbrennungen: II. Schwefel; III. Metalle.* (Vgl. vorst. Ref.) Schwefel: In der ersten Versuchsreihe wurde der S unter 25 Atm. Druck in der Bombe in O verbrannt, der 8% N enthielt. Auf 1 g verbrannten S traten 0,0010 g N in Rk., also 11mal weniger, wie beim Verbrennen von 1 g amorphem Kohlenstoff (0,011 g). Unter Zugrundelegung der Atomgewichte sinkt das Verhältnis auf $^1/_4$. Das Verhältnis zwischen dem mit S und dem mit N verbundenen O ist 500 SO_3 : 1 HNO_3; $^1/_{70}$ des ursprünglich vorhandenen N ist in Rk. getreten. Gleichzeitig entstand etwas NH_3, und zwar auf 3,48 g S 0,0007 g NH_3,

d. h. $^1/_{67}$ des mit O in Rk. getretenen N hatte NH_3 gebildet. — In der zweiten Versuchsreihe wurde der S gleichfalls in der Bombe in O, der 8% N enthielt, jedoch unter n. Druck verbrannt. Auf 1 g verbrannten S traten im Mittel von drei nicht gut übereinstimmenden Bestimmungen 0,00008 g N in Rk., also ungefähr 12 mal (beim amorphen Kohlenstoff 60 mal) weniger, als bei der Verbrennung unter 25 Atm. Druck. Das Gewicht des während der Verbrennung von 1 g S zu HNO_3 oxydierten N beträgt hier nur noch die Hälfte der bei der Verbrennung von 1 g Kohlenstoff erzeugten HNO_3. Ungefähr $^1/_{200}$ des ursprünglich vorhandenen N ist in Rk. getreten. — Bei der dritten Versuchsreihe wurde der S in einem Porzellanschiffchen, das sich in einer Glasröhre befand, durch Überleiten von Luft verbrannt. Auf 1 g verbrannten S traten 0,00002 g N in Rk. Hier erzeugen gleiche Gewichtsmengen von S und C die gleiche Menge HNO_3; unter Zugrundelegung der Atomgewichte ist die beim Verbrennen von S im Luftstrom entstehende HNO_3-Menge $2^1/_2$ mal größer, wie die beim Verbrennen von Kohlenstoff erzeugte.

Metalle: Verbrannt wurden Fe und Zn in der Bombe in O, der 8% N enthielt, unter 25 Atm. Druck und unter n. Druck. Die B. von HNO_3 wurde nicht beobachtet. — Vf. knüpft an die erhaltenen Resultate eine Reihe von theoretischen Betrachtungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1430—36. [28/5.*].) DÜSTERBEHN.

Rudolf Uhlenhuth, *Darstellung des freien Hydroxylamins.* Erwärmt man das schon von LOSSEN (LIEBIG's Ann. Suppl. **6**. 230) beschriebene *tertiäre Hydroxylaminphosphat*, $(NH_2OH)_3H_3PO_4$, das man durch Umsetzung von salzsaurem Hydroxylamin (273 g, gel. in 600 ccm W.) mit tertiärem Na-Phosphat (500 g $Na_3PO_4 + 12H_2O$, gel. in 1000 ccm W.) in der Wärme erhält, so tritt lebhafte, manchmal explosionsartige Zers. ein, die ohne weitere Wärmezufuhr zu Ende geht; beim Erhitzen im Vakuum (13 mm Druck) dagegen destilliert nahezu die Hälfte des Hydroxylamins ab.

Zur Darst. freien Hydroxylamins destilliert man daher vorteilhaft grobkörniges Hydroxylaminphosphat in Mengen von 20 g unter vermindertem Drucke über freier Flamme (Ölbad gewährt keine Vorteile) aus einem mit Luftkühler versehenen Fraktionierkolben von 100 ccm Inhalt. Die Hauptmenge des Hydroxylamins geht unter 13 mm Druck bei 135—137° (Thermometerkugel im Salz) über und erstarrt in der Vorlage beim Abkühlen mit Eis; mit öfteren Unterbrechungen kann man schließlich, vorausgesetzt, daß der Druck nicht über 30—40 mm steigt, bis auf 170° erhitzen, ohne daß Explosion eintritt. Die etwa $^1/_2$ Stunde währende Operation ergiebt durchschnittlich 5,7 g Destillat mit 76,65% freiem Hydroxylamin, d. h. eine Ausbeute von 43,3% (berechnet auf Hydroxylaminphosphat) (LIEBIG's Ann. **311**. 117—20. 22/5. Halle a/S. Chem. Inst. der Universität.) HELLE.

Rudolf Uhlenhuth, *Über Platinverbindungen mit Hydroxylamin.* Wie mit Ammoniak, so liefert Platin auch mit Hydroxylamin gut krystallisierende Verbb. basischen Charakters. Die diesen Verbb. zu Grunde liegende Base hat die Zus. $Pt(NH_2OH)_4(OH)_2$ und ist also als *Platodihydroxylaminhydroxyd* zu bezeichnen; sie verhält sich wie ein Metall- oder Ammoniumhydroxyd, bei Einw. von SS. werden die gesondert geschriebenen Hydroxyle durch Cl, SO_4, NO_3 etc. ersetzt, und in den so entstandenen Salzen sind die Säurereste der doppelten Umsetzung fähig. Die Konstitution des gelben Salzes und der blauen Verb. ist dagegen noch nicht ermittelt.

Zur Darst. der *Platinbase* $Pt(NH_2OH)_4(OH)_2$ wird das Destillat aus 20 g Hydroxylaminphosphat (s. vorst. Referat) in 10 ccm W. gel. und zu 200 ccm einer 1,5%igen Lag. von Platinchloridchlorwasserstoffsäure gegeben; beim Erhitzen zum Sieden tritt unter N-Entw. völlige Entfärbung der Fl. ein: $PtCl_4 \cdot 2HCl + 12NH_2OH = Pt(NH_2OH)_4(OH)_2 + 6NH_2OH \cdot HCl + 2N$, aus der sich nach dem Filtrieren beim Erkalten die Base (1,91 g) abscheidet. Schneeweiße Nadeln, unl. in W., A., A., ll.

in verd. Mineralsäuren, Essig- und Ameisensäure; die salzsaure Lsg. reduziert schon in der Kälte FEHLING'sche Lsg. und Goldchlorid. Im Röhrchen erhitzt, verpufft die Verb. heftig bei 173° unter Feuererscheinung; ähnlich verhalten sich die Salze, die durch Lösen der Base in den verdd., vorher zum Sieden erhitzten SS. dargestellt werden, und die davon abgeleiteten Verbb. — Sulfat $Pt(NH_2OH)_4SO_4 + H_2O$. Trikline (LUEDECKE), in W. swl. Krystalle. — Chlorhydrat, $Pt(NH_2OH)_4Cl_2$. Flache, in W. l. Nadeln; liefert mit Platinchlorid eine blauviolette Verb. — Nitrat farblose glänzende Nadeln.

Gelbes Salz, $Pt(NH_2OH)_2Cl_2$. Krystallisiert in goldgelben, glänzenden Nadeln aus, wenn das Filtrat vom ausgeschiedenen Chlorhydrat, $Pt(NH_2OH)_4Cl_2$, auf das halbe Volum eingedampft wird; beträchtlich l. in A. und Ä., die wss. Lsg. zers. sich bei längerem Stehen. Der Chlorgehalt läßt sich durch Titration nicht ermitteln. — Ein gleich zusammengesetztes *blaues Salz* scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur Lsg. des Chlorhydrates der Hydroxylaminbase, sofern diese im Überschusse vorhanden ist, ab. Titrimetrisch wird nur die Hälfte des in ihm vorhandenen Chlors gefunden. (LIEBIG's Ann. **311**. 120—26. 22/5. Halle a/S. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

Rudolf Uhlenhuth, *Krystallform der Verbindung von Nickelsulfat mit Hydroxylamin.* Die Krystalle des Salzes $NiSO_4 + 6NH_2OH$ (LIEBIG's Ann. **307**. 332; C. **99**. II. 414) gehören nach den mitgeteilten Messungen LUEDECKE's wahrscheinlich dem triklinen System an. (LIEBIG's Ann. **311**. 127—28. 22/5. Halle a/S. Chem. Inst. der Universität.) HELLE.

T. L. Phipson, *Über ein aus Cyan erhaltenes Gas, welches mit Argon identisch zu sein scheint.* Das Gas wurde durch Erhitzen von Cyan in einem mit eisernen Nägeln gefüllten Glasrohr erhalten. Es ist farblos, fast geruchlos, nicht brennbar, wird von Kalilauge nicht absorbiert und hat bei 0° und 30 Zoll das Litergewicht 1,8—1,81 g. Diese Feststellungen genügen dem Vf., das Gas für Argon u. letzteres für ein Stickstoffcarbid der Formel N_2O anzusehen. (Chem. News **81**. 230. 18/5.) BODLÄNDER.

F. Fittica, *Über die Umwandlung von Phosphor in Arsen.* (Chem.-Ztg. **24**. 483—84. — C. **1900**. I. 1197.) ARENDT.

H. Pélabon, *Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelantimon.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 362—66. 20/5. — C. **1900**. I. 1010.) HESSE.

A. Bach, *Über höhere Wasserstoffsuperoxyde.* H_2O_2 reagiert mit $KMnO_4$-Lsg. nach der Gleichung:

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2,$$

so daß also auf je ein aktives O-Atom des H_2O_2 ein O-Molekül frei wird. Das dem Kaliumtetroxyd entsprechende Wasserstofftetroxyd H_2O_4, das wie Ozon nur ein aktives O-Atom enthalten kann ($H_2O_4 = H_2O + O_2 + O$), sollte ebensoviel Permanganat reduzieren wie H_2O_2, es müßte aber auf je ein aktives O-Atom zwei Moleküle freien O liefern:

$$2KMnO_4 + 5H_2O_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 10O_2.$$

Enthält also eine Fl. neben H_2O_2 auch H_2O_4, so muß die beim Titrieren mit $KMnO_4$-Lsg. erhaltene Menge O größer sein als die nach dem Verhältnis $2KMnO_4 : 5H_2O_2$ berechnete. Auf Grund dieser Überlegung hat der Vf. die Frage nach der Existenz höherer Wasserstoffsuperoxyde zu beantworten versucht; der von ihm dabei benutzte App. ist in Fig. 5 wiedergegeben.

Das etwa 35 ccm fassende Zersetzungsgefäß b wird mit der zu untersuchenden Superoxydlsg. beschickt, sorgfältig mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen,

durch den es einerseits mit der Bürette a, andererseits mit dem Meſsrohr c verbunden ist, verschlossen und in der Klemme b_1 befestigt. Meſsrohr c und Niveaurohr d sind mit W. gefüllt. Zur Vermeidung von Temperaturschwankungen befinden sich sowohl das Zersetzungsgefäſs als auch der Meſsapparat in einem groſsen, mit W. gefüllten Glasgefäſs. Nach genauer Einstellung des Niveaus läſst man aus der Bürette tropfenweise $KMnO_4$-Lsg. einfallen, während man durch Hin- und Herbewegen des Messingstabes e das Zersetzungsgefäſs gut schüttelt. Das Schütteln wird auch nach eingetretener bleibender Rosafärbung noch 5—8 Minuten fortgesetzt, dann wird das Niveau wieder eingestellt u. aus der Volumzunahme nach Abzug der zugesetzten $KMnO_4$-Lsg. der entwickelte Sauerstoff bei 0° und 760 mm berechnet. In allen Fällen wurde, um vergleichbare Resultate zu erhalten, eine einheitliche Versuchsdauer — zehn Min. — innegehalten.

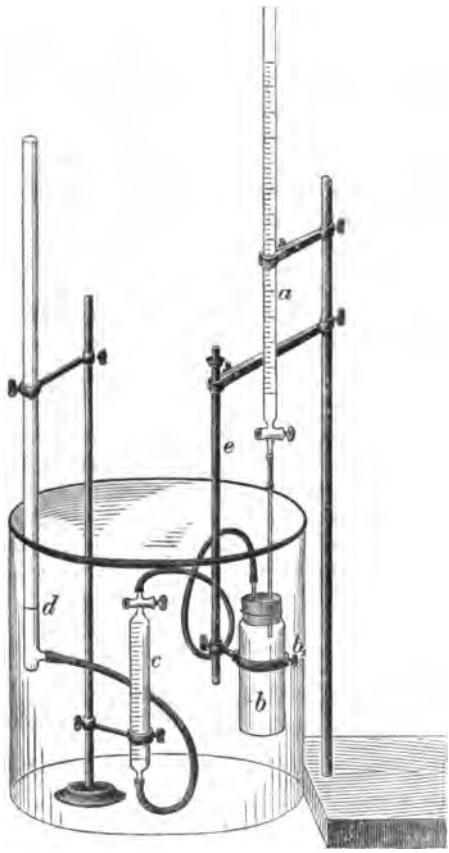


Fig. 5.

Untersucht wurden in der eben beschriebenen Weise käufliches H_2O_2, das Oxydationsprod. nascierenden Wasserstoffs aus Palladiumhydrür, H_2O_2 aus Natriumdioxyd, H_2O_2 aus Kaliumtetroxyd und die CARO'sche S. (aus H_2O_2-Lsg. u. konz. H_2SO_4 bereitet; auch durch Einw. gasförmiger oder konz. HCl auf H_2O_2-Lösung entsteht ein der CARO'schen S. ähnliches Prod.). Nimmt man die O-Entw. aus käuflichem H_2O_2 als Einheit an, so ergaben die unters. Prodd. der Reihe nach folgende O-Mengen: 1,07, 1,17, 1,28 u. 1,65. Dieses Ergebnis läſst sich nur in der Weise deuten, daſs die Superoxydlsgg. höhere Wasserstoffsuperoxyde enthielten, von denen das BERTHELOT'sche Wasserstofftrioxyd H_2O_3 (Ann. Chim. Phys. **1880**. 146), hauptsächlich aber das vom Vf. vermutete H_2O_4 in Betracht kommen. Die Reihe der O-Verbb. des Wasserstoffs dürfte daher aus folgenden Gliedern bestehen: H_2O, H_2O_2, H_2O_3 und H_2O_4, zu denen vielleicht noch, als Analogon des Na-, K- und Ag-Oxyduls, das Wasserstoffoxydul H_4O kommt. Wenn BRÜHL's Hypothese von der Quadrivalenz des Sauerstoffs richtig ist, so müſste W. Wasserstoff addieren; jedoch ist es dem Vf. bisher nicht geglückt, den bestimmten Nachweis einer Addition von H an H_2O vermittelst Palladiumhydrür zu führen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1506—17. 28/5. [8/5.] Genf. Privatlab. des Vf.'s.) HELLE.

Armand Gautier, *Grenzen der Verbrennbarkeit des Wasserstoffs und der kohlenstoffhaltigen Gase durch rotglühendes Kupferoxyd, wenn sie mit einem grofsen Volum Luft verdünnt sind.* Nach diesbezüglichen Verss. des Vf.'s verbrennt *Wasserstoff* vollständig, wenn er vorher mit dem 5000fachen Volum reiner Luft gemischt und dieses Gemisch über eine 70 cm lange Schicht rotglühenden Kupferoxyds mit einer Schnelligkeit von 2—3 l pro Stunde geleitet wird. Das CuO befand sich bei den Verss. in 2 Röhren von je 35 cm Länge. In der ersten Röhre verbrannten nur 70% des gesamten H. *Methan* dagegen, mit dem 4000fachen Vol. Luft gemischt u. mit dieser mit einer Schnelligkeit von ca. 4 l pro Stunde über eine 60 cm lange Schicht rotglühenden Kupferoxyds geleitet, verbrennt nur unvollständig. Von 100 Tln. H des Methans verbrannten 71,6, von 100 Tln. Kohlenstoff des Methans 58,9 Tle. Wurde das Methan in einer Verdünnung von 7 : 100000 über das CuO geleitet, so verbrannten von 100 Tln. H des CH_4 45,2, von 100 Tln. C des CH_4 36,0 Teile. Es folgt hieraus, dafs die Menge des CH_4, die durch das CuO verbrannt wird, mit steigender Verdünnung des Gases abnimmt, und dafs das CH_4 in einer Verdünnung von 1—3 : 10000 sich wie eine Mischung von Methan mit einer geringen Menge freien H's verhält, derart, dafs das Methan durch die Hitze in komplexere KW-stoffe und freien H zerlegt wird, welch letzterer schneller verbrennt, als die ersteren. Wurde das Methan zunächst mit dem halben Volum H gemischt und die Mischung darauf mit Luft verd. (16 Tle. CH_4 auf 100000 Tle. Gemisch), so verbrannten von 100 Tln. H des CH_4 85, von 100 Tln. C des CH_4 28 Tle. Es scheint demnach, dafs, wenn das Methan vorher mit freiem H gemischt u. dann im Verhältnis von 1—3 : 10000 mit Luft verd. wird, der H des CH_4 leichter verbrennt, als wenn das Methan lediglich mit Luft verd. über CuO geleitet wird. Das Gegenteil gilt von dem C des CH_4; wahrscheinlich verzögert die in diesem Fall bei der Verbrennung entstehende, gröfsere Wassermenge die Verbrennung des C. Verwendet man in diesem Falle drei mit CuO gefüllte Röhren, so erhält man durch die letzte Röhre, selbst wenn sie eine Länge von 80 cm besitzt, nur unbedeutende Mengen von H_2O und CO_2. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1353—60. [21/5.*].) DÜSTERBEHN.

Th. Curtius u. **A. Darapsky**, *Neue Untersuchungen über den Stickstoffwasserstoff* N_3H. Im Anschluſs an CURTIUS u. RISSOM (J. pr. Chem. [2] **58**. 261; C. **98**. II. 1238) wurden zunächst Verss. zur Darst. der *Azide* der Erdmetalle, des Chroms und Eisens gemacht. Aus einer Lsg. von *Ammonalaun* fällt N_3Na *Aluminiumhydroxyd* erst bei längerem Kochen quantitativ. Eine in der Kälte bereitete Lsg. von *Chromalaun* färbt sich durch N_3Na grün und riecht nach N_3H, bleibt aber klar (B. eines Chromazides), beim Kochen fällt *Chromhydroxyd* quantitativ. Frisch gefälltes $Cr(OH)_3$ löst sich in N_3H (29%-Lsg.) zu einer grünen Fl., aus der A.-Ä. ein *grünes basisches Salz* fällt (Cr : N = 1 : 3); in W. unl. — *Eisenammonalaun* in nicht zu verd. Lsg. liefert mit N_3Na eine blutrote Färbung; beim Stehen oder in verd. Lsg. fällt ein *braunes basisches Azid*, das beim Kochen quantitativ hydrolysiert wird zu $Fe(OH)_3$ und N_3H. Auch Gemische der Metallsalzlsgg. werden quantitativ gefällt. Eine analytische Trennungsmethode läfst sich auf das verschiedene Verhalten in der Kälte nicht gründen. *Zirkon* wird aus der Lsg. des Sulfats in der Kälte, *Thorium* erst beim Kochen quantitativ als Hydroxyd gefällt (vgl. DENNIS, Z. anorg. Ch. **13**. 412; C. **97**. I. 128).

Yttrium, *Cer*, *Lanthan* und *Didym* liefern auch keine neutralen Salze in festem Zustand, sondern nur basische, in denen auf 1 Atom Metall $2N_3$ kommen. *Yttriumsulfatlsg.* trübt sich nur wenig mit N_3Na, scheidet beim Kochen Yttriumhydroxyd ab. Frisch gefälltes Yttriumoxyd ist in N_3H (12%ig.) klar l., beim Eindunsten über H_2SO_4 entsteht ein swl. basisches Azid. — *Lanthan*nitratlsg. trübt sich mit N_3Na erst bei längerem Kochen unter B. eines klebrigen *basischen Lanthanazids*; explosiv.

Lanthanhydroxyd ist in N_3H mit rötlicher Farbe l., die Lsg. verliert im Vakuum N_3H, wird gelblich und trocknet zu einer fast farblosen *explosiven Masse* ein; eine Verb. derselben Zus., $La(N_3)_2 \cdot OH + 1^1/_2 H_2O$, erhält man durch Fällen einer Auflösung von Lanthanhydrat in Stickstoffwasserstoffsäure von 29% mit A.-Ä. — *Cer*nitratlsg. bleibt mit N_3Na in der Kälte klar, beim Kochen fällt ein explosiver Nd., aber nicht quantitativ; frisch gefälltes Cerohydroxyd ist in N_3H mit roter Farbe l.; der beim Verdunsten entstehende explosive, gelbe Rückstand enthält $Ce:2N_3$. — *Didym*sulfatlsg. bleibt mit N_3Na klar; der beim Erhitzen gebildete schwach rosa Nd. ist Hydroxyd; Fällung quantitativ. Didymcarbonat löst sich in N_3H-Lsg. rot, beim Eindunsten hinterbleibt ein *explosives rosa Pulver* ($Di:2N_3$). — *Uranyl*nitratlsg. färbt sich mit NaN_3 gelbrot, bei längerem Kochen entsteht Uranylhydrat. Uranylhydroxyd und Kaliumuranat sind in N_3H ll.; die Lsg. hinterläßt beim Eindunsten nur basische Azide.

Die Fällung eines neutralen Azids aus wss. Lsg. mit A.-Ä. gelingt nur in den Fällen, in welchen auch beim Eindunsten neutrale Salze entstehen. *Mangano*carbonat, in N_3H gel., mit A.-Ä. gefällt, giebt ein wl. *basisches Azid*, $MnN_3 \cdot OH$. Nickelhydroxyd liefert in wss. N_3H gel. und mit A.-Ä. gefällt einen *pulverigen, hellgrünen* Nd., $NiN_3 + aq$, höchst explosiv, in wenig W. klar l.; seine wss. Lsg. scheidet beim Erwärmen basisches Salz ab.

Metallisches *Arsen* ist in N_3H (29%ige Lsg.) ll. unter H_2-Entw.; beim Eindunsten im Vakuum hinterbleibt arsenige S. — Gepulvertes *Antimon* wird nur langsam angegriffen; die Lsg. hinterläßt beim Eindunsten Antimonoxyd. Bei der Auflösung von Metallen (As, Zn) in wss. N_3H wird ein Teil des gebildeten Wasserstoffs zur Reduktion von N_3H zu Ammoniak verbraucht; in alkal. Lsg. (NaN_3 mit Na-Amalgam) entsteht kein NH_3; andere Prodd. (H_4N_3, Triimid = N_3H_3 und $H_2N \cdot OH$) wurden bisher nicht aufgefunden. (J. pr. Chem. [2] **61**. 408—22. 11/5. [Ende Januar.] Heidelberg. Chem. Inst. der Universität.) RASSOW.

J. Bonnefoi, *Verbindungen des Lithiumbromids mit Ammoniakgas.* Das Lithiumbromid bildet ebenso, wie Lithiumchlorid (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 771; **127**. 367; C. **97**. I. 962; **98**. II. 749) mit NH_3 vier sehr zerfließliche Verbb. — Die *Verbindung* $LiBr \cdot NH_3$, farblose, sehr voluminöse Krystalle, entsteht, wenn man NH_3 oberhalb 95° über LiBr leitet, oder wenn man eine der nachstehend erwähnten Verbb. bei dieser Temperatur zers. F. oberhalb 97°, flüssig bis 170°, bleibt beim Erkalten sirupös und verliert zwischen 170° und 180° das gesamte NH_3. Lösungswärme bei 15° +6,857 Cal., Lösungswärme des wasserfreien LiBr bei 14° +11,35 Cal.; hieraus folgt:

$LiBr\ (fest) + NH_3\ (Gas) = LiBr \cdot NH_3\ (fest)$ . . . . . 13,293 Cal.

(Bildungswärme nach der Formel von CLAPEYRON berechnet: +13,379 Cal.) — Die *Verbindung* $LiBr \cdot 2NH_3$ entsteht zwischen 87° und 95°. Lösungswärme bei 8° +3,013 Cal., woraus folgt:

$LiBr\ (fest) + 2NH_3\ (Gas) = LiBr \cdot 2NH_3\ (fest)$ . . . +25,937 Cal.
$LiBr \cdot NH_3\ (fest) + NH_3\ (Gas) = LiBr \cdot 2NH_3\ (fest)$. +12,644 Cal.

(Nach der Formel von CLAPEYRON für die Bindung des zweiten Mol. NH_3 berechnet: +12,477 Cal.) — Die *Verbindung* $LiBr \cdot 3NH_3$ entsteht zwischen 71,5° und 87°. Lösungswärme bei 10° +0,287 Cal., woraus folgt:

$LiBr\ (fest) + 3NH_3\ (Gas) = LiBr \cdot 3NH_3\ (fest)$ . . . +37,463 Cal.
$LiBr \cdot 2NH_3\ (fest) + NH_3\ (Gas) = LiBr \cdot 3NH_3\ (fest)$. +11,526 Cal.

(Nach der Formel von CLAPEYRON für die Bildung des dritten Mol. NH_3 berechnet: +11,510 Cal.). — Die *gesättigte Verbindung* $LiBr \cdot 4NH_3$, eine weiße, poröse,

sehr voluminöse Substanz, entsteht in einer Kältemischung bei —18°. Lösungswärme bei 8° —1,548 Cal., woraus folgt:

$LiBr$ (fest) $+ 4NH_3$ (Gas) $= LiBr \cdot 4NH_3$ (fest) . . . $+48{,}098$ Cal.
$LiBr \cdot 3NH_3$ (fest) $+ NH_3$ (Gas) $= LiBr \cdot 4NH_3$ (fest) . $+10{,}635$ Cal.

(Nach der Formel von CLAPEYRON für die Bindung des vierten Mol. NH_3 berechnet: $+10{,}569$ Cal.). (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1394—97. [21/5.*] Montpellier. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

de Forcrand, *Über ein Lithiumperoxyd.* Bei der Verbrennung von Li im Sauerstoff werden nur Spuren Peroxyd erhalten. Dagegen wird es in Form eines Hydrats bei der Einw. von H_2O_2 auf Lithionlsg. gewonnen. Die dabei ausfallenden Krystalle haben die Zus. $Li_2O_2 + H_2O_2 + 3H_2O$; bei achttägigem Trocknen über P_2O_5 verwandelt sich das Hydrat in fast reines Lithiumperoxyd, Li_2O_2. Aus der Lösungswärme des Li_2O_2: $+7{,}19$ Cal. berechnet Vf. folgende Bildungsgleichung:

Li_2O (fest) $+ O = Li_2O_2$ (fest) . . . . . $+3{,}64$ Cal.

Beim Vergleich dieser Gleichung mit folgenden Gleichungen:

$CaO + O = CaO_2$ . . . . . $+ 5{,}43$ Cal.
$SrO + O = SrO_2$ . . . . . $+10{,}875$ „
$BaO + O = BaO_2$ . . . . . $+12{,}10$ „

ergiebt sich also eine Reihe von vier Metallen Li_2, Ca, Sr und Ba, deren Peroxydationswärme klein ist u. sich mit der Erhöhung des Atomgewichtes vermehrt. Das Na dagegen hat eine höhere Peroxydationswärme: $+27{,}96$ Cal.

Die Gesamtbildungswärme des Li_2O_2 beträgt $+151{,}24$ Cal., die des CaO_2: $+150{,}43$ Cal., sie ist also für die Erdalkalimetalle, mit denen Li_2 grofse Ähnlichkeiten zeigt, konstant. Vielleicht fügt das Mg, mit welchem Vf. beschäftigt ist, sich dieser Reihe an. Das Na ist dagegen nur mit Mn vergleichbar:

$Na_2 + O = +89{,}93$ $\qquad$ $Na_2 + O_2 = +117{,}69$
$Mn + O = +90{,}90$ $\qquad$ $Mn + O_2 = +125{,}30$.

Die bei der Addition von H_2O_2 und $3H_2O$ an das Li_2O_2 entwickelte Wärmemenge beträgt: $+11{,}69$ Cal., d. h. 2,92 Cal. für 1 Mol. H_2O oder H_2O_2. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1465—68. [28/5.*].) HESSE.

de Forcrand, *Über die Calciumperoxydhydrate.* Bei der Einw. von H_2O_2 auf gesättigte Kalklsgg. werden Calciumperoxydhydrate ausgefällt. Vf berichtet über thermochemische Studien bei Einw. von $^1/_2$, 1, 2, 3, und 4 Mol. H_2O_2 auf CaO (in Lsg.) und zieht folgende Resultate aus seinen Unterss.: 1. Die Löslichkeit der Calciumperoxydhydrate ist gröfser als die der Strontiumperoxydhydrate und kleiner als die der Bariumperoxydhydrate. — 2. In allen drei Fällen reifsen dle Ndd. Oxydhydrate nieder, solange nicht die Menge von 2 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. Base erreicht ist. Die Menge des Oxydhydrats ist gröfser, wenn die Base im Überschufs vorhanden ist. — 3. Zwischen $+10$ und $+16°$ geben Baryt und Strontium Ndd., welche $8—9H_2O$ binden, während der Kalk ein Dioxyd mit $2H_2O$ bildet, welches durch Aussehen und Bildungswärme sich unterscheidet. — 4. Bei denselben Temperaturen giebt der Kalk ein Dioxyd mit 8—9 Mol. H_2O, wenn man 3—4 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. Base nimmt. — 5. Die Änderung des Hydratationsstandes des Calciumdioxyds hängt nur von der Temperatur ab. Bei $+20°$ entsteht ein Hydrat mit $2H_2O$. — 6. Die drei Hydrate mit $8—9H_2O$ bilden sich unter Entw. einer beträchtlichen Wärmemenge, welche bei CaO_2: $+24{,}666$ Cal., bei BaO_2: $+25{,}497$ Cal. u. bei SrO_2: $2 + 6{,}576$ Cal. beträgt. — 7. Bei der Addition von 6 Mol. H_2O (flüssig) zu dem

Hydrat $CaO_2 + 2H_2O$, um es in das Hydrat $CaO_2 + 8H_2O$ zu verwandeln, werden +17,851 Cal. oder +3 Cal. per Molekül entwickelt, vorausgesetzt, daſs die erste Verb. ein Dioxyd und nicht eine Verb. $CaO_2H_2 + H_2O_2$ ist, was näher untersucht werden soll. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1308—11. [14/5.*].) HESSE.

de Forcrand, *Über das wasserfreie Calciumdioxyd und die Konstitution seiner Hydrate.* Das früher (vorstehendes Ref.) beschriebene Calciumdioxydhydrat, $CaO_2 + 8H_2O$, verliert beim Stehen über P_2O_5, das H_2O u. man erhält CaO_2, welches etwas Oxydhydrat enthält. Aus der Lösungswärme des CaO_2 berechnet Vf. die Rk.:

$$CaO\ (fest) + O = CaO_2\ (fest) \ldots\ldots +5{,}43\ Cal.$$

Für SrO_2 und BaO_2 waren folgende Werte erhalten worden:

$$SrO\ (fest) + O = SrO_2\ (fest) \ldots\ldots +10{,}875\ Cal.$$

und:

$$BaO\ (fest) + O = BaO_2\ (fest) \ldots\ldots +12{,}10\ Cal.$$

Es ergiebt sich hieraus, daſs die Beständigkeit des Dioxyds mit der Erhöhung des Atomgewichtes vom Calcium bis zum Barium immer gröſser wird. Bekanntlich kann auch nur das BaO_2 durch direkte Einw. von O auf BaO und nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen erhalten werden. Kalk und Strontian werden dagegen nicht direkt peroxydiert. Es ist daher erklärlich, daſs besonders aus Calciumdioxydhydrat das absolut reine, wasserfreie Dioxyd nicht erlangt werden kann, weil das Hydrat in den besten Stadien des Austrocknens auch Sauerstoff abgiebt. — Aus der von MOISSAN bestimmten Bildungswärme von 145 Cal. für Ca + O kann man für CaO_2 die Bildungswärme:

$$Ca + O_2 = CaO_2 \ldots\ldots\ldots +150{,}43\ Cal.$$

berechnen, während sich für SrO_2: +142,075 Cal. ergeben.

Vf. vergleicht ferner noch die beiden Hydrate $CaO_2 \cdot 2H_2O$ und $CaO_2 \cdot 8$—$9H_2O$ in thermochemischer Beziehung mit einander. Für das Hydrat $CaO_2 \cdot 8H_2O$ sind folgende Resultate bezüglich der Hydratbildung erhalten worden:

$$CaO_2\ (fest) + 8H_2O\ (flüss.) = CaO_2 \cdot 8H_2O\ (fest) \ldots +15{,}636\ Cal.$$
$$CaO_2\ (fest) + 8H_2O\ (fest) = CaO_2 \cdot 8H_2O\ (fest) \ldots + 4{,}196\ „$$

Es ergeben sich also für $1H_2O$ flüssig: 1,954 Cal. u. für $1H_2O$ fest: 0,524 Cal.; diese Zahlen sind mit anderen Resultaten bei Dioxyden vergleichbar. Berechnet man aber den Übergang von $CaO_2 \cdot 2H_2O$ zu $CaO_2 \cdot 8H_2O$ so ergeben sich für 6 Mol. H_2O: +17,851 Cal., also für $1H_2O$: +2,975 Cal. Hieraus würde folgen, daſs bei der Addition der beiden ersten Mol. H_2O an CaO_2 Wärme absorbiert und bei den sechs anderen Mol. Wärme entwickelt würde. Da dieser Schluſs nicht zulässig ist, muſs man annehmen, daſs $CaO_2 \cdot 2H_2O$ kein Hydrat, sondern eine Verb. von H_2O_2 mit Calciumoxydhydrat von der Formel $CaO_2H_2 + H_2O_2$ ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1388—91. [21/5.*].) HESSE.

C. Hlawatsch, *Ätzversuche an Krystallen von metallischem Magnesium.* Die von DITSCHEINER dargestellten, bis 1,5 mm groſsen Krystalle bildeten kurze Säulen oder dicke Tafeln mit {0001}, {10$\bar{1}$1}, {10$\bar{1}$0}. a : c = 1 : 1,6242. Deutliche Ätzfiguren, und zwar nur auf Prisma u. Pyramide, wurden nur durch etwa 10 Minuten langes Überleiten von Chlorgas über die Krystalle und nachträgliches Abwaschen mit destilliertem W. erhalten. Dieselben sprechen nicht für einen niedrigeren Symmetriegrad als den der dihexagonal-bipyramidalen Klasse. Zu dem nämlichen Resultat gelangte nach GROTH's Zusatz BAUMHAUER durch Ätzen der Basis mit sehr verd. Schwefelsäure. (Z. Krystall. **32**. 497—98.) HAZARD.

Fonzes-Diacon, *Darstellung einiger Aluminiumverbindungen u. der entsprechenden Wasserstoffverbindungen.* Durch Mischen von Al mit S in den der Formel Al_2S_3 entsprechenden Mengenverhältnissen und Entzünden des Gemisches mit einem Magnesiumband wurde *Aluminiumsulfid* dargestellt. — In gleicher Weise wurde *Aluminiumselenid*, Al_2Se_3, erhalten, welches an feuchter Luft leicht verändert u. vom W. unter stürmischer Entw. von H_2Se zers. wird. — *Aluminiumphosphid*, P_2Al_2, entsteht, wenn ein Gemenge der beiden Elemente mit einem Magnesiumfaden oder besser mit einer Al-Zündpille (Goldschmidt) entzündet wird; es entwickelt bei Einw. von W. reichliche Mengen Phosphorwasserstoff, welcher nicht selbstentzündlich ist. — *Aluminiumarsenid*, in analoger Weise gewonnen, bildet, mit W. behandelt, fast reinen Arsenwasserstoff. — Ein Gemenge von feingepulv. Sb und Al wird durch einen Magnesiumstreifen nicht entzündet. Setzt man aber Na_2O_2 hinzu, so erfolgt die Rk. von selbst unter B. einer Verb. Mit W. behandelt liefert diese ein Gas, welches eine gröfsere Menge Antimonwasserstoff enthält. (C. r. d. l'Acad des sciences **130**. 1314 bis 1316. [14/5.*].) Hesse.

Camille Matignon, *Über einige Eigenschaften des Aluminiums und über die Darstellung von gasförmigem Phosphorwasserstoff.* Veranlafst durch die Ausführung von Fonzes-Diacon (vorstehendes Ref.) teilt Vf. folgende Erfahrungen über Al mit. Aluminiumpulver wird leicht zur Entzündung gebracht, wenn man es in einem Tiegel mit einem starken Gasbrenner erhitzt. Die einmal begonnene Entzündung setzt sich von selbst fort. An der Luft bindet hierbei das Al noch N unter B. von Al_2N_2. Taucht man das an einem Punkte entzündete Al-Pulver in einen mit Wasserdampf gefüllten Kolben, so findet eine noch schnellere Verbrennung, als in der Luft statt. Wird das W. in ruhiger Weise zum Sieden gebracht u. dabei gehalten, so kann man sogar die Verbrennung des durch Zers. des Wasserdampfes entstehenden Wasserstoffs beobachten. Auch in CO oder CO_2 kann die beschriebene Verbrennung des Al-Pulvers erfolgen, desgl. in Stickoxyden. Ameisensäure wird von Al nach der Gleichung:

$$3HCO_2H + 2Al_2 = 2Al_2O_3 + 3H_2 + 3C$$

reduziert. In SO_2 und CS_2 verbrennt das an einem Punkte entzündete Al-Pulver unter B. von Thonerde und Schwefelaluminium, bezw. von Sulfid und Kohlenstoff. In gleicher Weise kann die Einw. des Al auf Cl, Br u. J und die Hydrazide, sowie die Zers. von Phosphor-, Arsen-, Schwefel- und Antimonchlorid durch Al-Pulver beobachtet werden. Die Verss. des Vf.'s mit P, As, Sb, S u. Se bestätigten die Beobachtungen von Fonzes-Diacon.

Zur Darst. von *Phosphorwasserstoff* wird das Aluminiumphosphid mit W. in einen Kolben gebracht, welcher einen doppelt durchborten Kork trägt. Die eine Bohrung enthält eine mit verd. H_2SO_4 gefüllte Bromröhre. Bei Einw. des W. auf Aluminiumphosphid wird bereits Phosphorwasserstoff entwickelt. Durch Zusatz einiger Tropfen H_2SO_4 wird die Entw. lebhafter und regelmäfsiger. Der entwickelte Phosphorwasserstoff ist fast vollkommen rein. (C. r. d. l'Acad des sciences **130**. 1390 bis 1394. [21/5.*].) Hesse.

Eug. Demarçay, *Über die unbekannten in der rohen Samarerde enthaltenen Erden.* Das früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 726; C. **96**. I. 1052) in der Samarerde vom Vf. entdeckte neue Element Σ ist in der rohen Samarerde nur in geringer Menge vorhanden. Durch das früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1019; C. **1900**. I. 1011) beschriebene Verf. der Umkrystallisation der Magnesiumdoppelsalze läfst die Menge sich anreichern, so dafs man schliefslich die charakteristischen Spektrallinien sehr intensiv erhält. Schliefslich wurden noch drei neue blaue Linien beobachtet, welche auch von Boisbaudran (C. r. d. l'Acad. des sciences **115**. 575) angegeben worden sind. Vf. hält die beiden Elemente Σ

und Z_ε für identisch und bezeichnet daher das neue Element vorläufig mit $\Sigma—Z_\varepsilon$. Die im reinen Zustande dargestellte Erde $\Sigma—Z_\varepsilon$ enthält weder Samarium, noch Gadolinium. Es ist eine weifse, keine rosa gefärbte Erde, deren Salze hellrosa gefärbt sind. Die beobachteten Linien von $\Sigma—Z_\varepsilon$ sind folgende:

λ	Stärke	λ	Stärke
4652,9	14	3972,1	16
4628,2	14 stärker, als die vor-	3930,8	16
4595,0	14 hergehende Linie	3907,5	15
4523,2	14	3819,4	16
4435,7	15	3724,7	15
4205,8	16	3688,2	12
4130,2	16	3520,5	10

Auch einige Linien im Grün, Gelb u. Rot waren zu sehen. Aufserdem wurde eine grofse Menge Linien von schwacher oder mittlerer Intensität beobachtet, welche zweifelhaft sind. In schwacher Weise traten die Linien des Gadoliniums und Samariums auf. Das letztere war im Funkenspektrum wenig zu sehen. Dagegen ergab sich die Ggw. durch Spuren der ultravioletten Absorptionsstreifen. — Das Atomgewicht von $\Sigma—Z_\varepsilon$ wurde angenähert zu 151 ermittelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1469—72. [28/5.*].) Hessr.

L. Dumas, *Über die allotropen Umwandlungen der Legierungen von Eisen und Nickel.* Es werden durch Temperaturänderungen die magnetischen Eigenschaften von Eisennickellegierungen so geändert, dafs man daraus auf das Auftreten neuer Modifikationen bei bestimmten Temperaturen schliefsen mufs. Es lassen sich dabei umkehrbare Umwandlungen neben nicht umkehrbaren unterscheiden. Die ersteren, welche beim Erwärmen über eine bestimmte Temperatur eintreten u. beim Abkühlen bei derselben Temperatur wieder zurückgehen, rühren wahrscheinlich vom Nickel her. Die nicht umkehrbaren Umwandlungen treten in der einen Richtung erst bei sehr starker Erwärmung, in der anderen bei starker Abkühlung ein. Der Temperaturunterschied beträgt für 28%ige Legierungen ca. 470°. Die umkehrbaren Umwandlungen lassen sich bei kleineren Nickelgehalten als 26% an kohlenstoffarmen Legierungen nicht beobachten, wohl aber bis herab zu 21,9% Ni an kohlenstoffreicheren Legierungen. Es werden die umkehrbaren Umwandlungspunkte des Nickels durch wachsenden Eisengehalt erniedrigt und die nicht umkehrbaren Umwandlungspunkte des Eisens durch wachsenden Nickelgehalt. Wenn die Legierungen nicht durch Abkühlungen unter 0° umgewandelt worden sind, rührt ihr Magnetismus bei gewöhnlicher Temperatur ausschliefslich von Eisen her, wenn der Nickelgehalt kleiner als 25%, und ausschliefslich vom Nickel, wenn dessen Gehalt gröfser als 26% ist. In Legierungen mit 25 bis 26% Nickel ist der Magnetismus bei gewöhnlicher Temperatur fast völlig verschwunden infolge der gleichzeitigen Erniedrigung beider Umwandlungspunkte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1311—14. [14/5.*].) Bodländer.

Fr. Faktor, *Über die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze.* Lsgg. von *Eisenoxydulsalzen* werden durch Natriumthiosulfatlsg. auch in der Siedehitze nicht gefällt, wohl aber, wenn erstere vorher mit NH_4Cl und NH_3 versetzt werden. Die Ausscheidung des schwarzen Sulfids nimmt zu, je länger gekocht wird. Die Zers. verläuft nach folgender Gleichung:

$$FeCl_2 + Na_2S_2O_3 + 2NH_4OH = FeS + 2NH_4Cl + Na_2SO_4 + H_2O.$$

Um bei der *quantitativen Bestimmung des Wismuts* (vgl. S. 67) brauchbare

Resultate zu erhalten, muſs man den Bi_2S_3-Nd. im H_2S-Strome mäſsig erhitzen, so, daſs der Boden des Tiegels stark h., aber nicht glühend ist. (Pharm. Post **33**. 317. 27/5. Prag.) DÜSTERBEHN.

Fonzes-Diacon, *Über Zinkselenid und sein Dimorphismus.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 366—68. 20/5. — C. **1900**. I. 948.) HESSE.

H. N. Morse und **J. C. Olsen**, *Übermangansäure durch Elektrolyse.* Bei dem Studium der Reduktion von Übermangansäure durch Mangandioxyd ist letzteres stets durch teilweise Reduktion von übermangansaurem Kali, also kaliumhaltig, gewonnen worden. Da dieser Gehalt an Kalium wahrscheinlich die Reduktionsvorgänge beeinfluſst, versuchen die Vff., alkalireines Oxyd u. zu diesem Zweck zunächst eine Lsg. von reiner Übermangansäure darzustellen. Hierfür reines Heptoxyd darzustellen und dieses in W. zu lösen, erwies sich wegen der groſsen Explosionsgefahr als nicht ratsam, u. die Vff. arbeiten daher eine Methode aus, die durch elektrolytische Zers. eines Permanganats bequem groſse Mengen reiner Übermangansäure liefert. Die Reduktion der S. durch den auftretenden Wasserstoff wird dadurch vermieden, daſs die negative Elektrode von einer porösen Thonzelle umgeben und das dort sich ansammelnde Alkali von Zeit zu Zeit abgehebert wird. Zum genauen Verständnis des App. muſs auf die Zeichnung im Original verwiesen werden. Der Gehalt einer Übermangansäure an Alkali kann titrimetrisch durch Behandeln mit Schwefelsäure, Entfärben mit neutraler Wasserstoffsuperoxydlsg. und Bestimmung der überschüssigen Schwefelsäure festgestellt werden, indem hierbei ganz reine Übermangansäure nur $^2/_3$ der Schwefelsäuremenge neutralisiert, wie eine (gegen Oxalsäure bestimmte) äquivalente Menge Kaliumpermanganat. Schlieſslich bestimmen die Vff. die Leitfähigkeit der reinen Übermangansäure u. finden Zahlen, die mit denen von LOVÉN (Z. physik. Ch. 17. 374) übereinstimmen, welcher reine S. durch Lösen von Heptoxyd in W. darstellte. (Amer. Chem. J. **23**. 431—43. Mai.) POSNER.

L. Pissarshewski, *Thermochemische Studien über die „Übersäuren“.* Der Zweck gegenwärtiger Arbeit ist die Aufklärung des Zusammenhanges, der zwischen der Beständigkeit der „Übersäuren“ und dem Atomgewicht der sie bildenden Elemente existiert. Hierbei kam der Vf. zu folgenden Resultaten:

Die Bildungswärme der *Überuransäure* aus $H_2UO_4 + O$ ist —6,151 Cal. Zur Bestimmung derselben wird der Umstand benutzt, daſs bei der Einw. von H_2SO_4 auf $UO_4H_2O_2$ und UO_2SO_4 entstehen. Die Neutralisationswärme von $H_2U_2O_7$ mit Natriumhydroxyd ist = +17,559 Cal. — Die Bildungswärme von *Überwolframsäure* in wss. Lsg. aus H_2WO_4 u. O ist = —18,154 Cal. Zur Bestimmung derselben läſst man auf äquivalente Mengen von H_2SO_4 und Na_2WO_4 einen Überschuſs von H_2O_2 einwirken. Die Neutralisationswärme von H_2WO_4 mit zwei Äquivalenten NaOH beträgt +13,698 Cal. — Nach derselben Methode bestimmt, ist die Bildungswärme der *Übermolybdänsäure* aus $H_2MoO_4 + O$ = —13,516 Cal. und die der *Säure* H_2MoO_6 aus $H_2MoO_4 + 2O$ = —30,812 Cal. oder aus $H_2MoO_5 + O$ = —17,296 Cal. Aus seinen Verss. schlieſst Vf., daſs in Lsg. nicht nur H_2MoO_5, sondern auch H_2MoO_6 existieren kann, in fester Form jedoch nur die erstere Verb. Die Neutralisationswärme der Molybdänsäure ist = +21,278 Cal., diejenige der Übermolybdänsäure = +13,248 Cal. — Die Bildungswärme der Überuransäure ist nicht direkt mit derjenigen der übrigen Übersäuren zu vergleichen, da sie die Bildungswärme der festen Überuransäure aus fester $H_2UO_4 + O$ repräsentiert. Jedoch ersieht man aus den gewonnenen Zahlen, daſs die Überuransäure, Überwolframsäure u. Übermolybdänsäure sich aus den betreffenden SS. und Sauerstoff unter Wärmeabsorption bilden, also weniger beständig als die letzteren sind. Ferner ergiebt sich, daſs von den SS. H_2MoO_6, H_2MoO_5 und H_2WO_5 die zweite die beständigste, die erste die unbestän-

digste ist. — Bei einem Vergleich der Neutralisationswärmen der SS., welche die Elemente der geraden Reihen der Schwefelgruppe bilden, zeigt sich, dafs mit Erhöhung des Atomgewichts die Stärke der S. abnimmt (?). (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 156—69. 17/5. [12/12. 1899.] Odessa. Univ.-Lab.; Z. anorg. Chem. **24**. 108—22.) LUTZ.

J. Aloy, *Neue Darstellungen einiger Uranoxyde.* Das krystall. *Uranooxyd*, UO_3, wird durch Erhitzen von Uranihydrat im H-Strom gewonnen. Das auf diesem Wege dargestellte, in orthorhombischen Tafeln krystallisierende Uranooxyd ist schwer oxydierbar. Man mufs es längere Zeit auf Rotglut erhitzen, um es in grünes Oxyd zu verwandeln. Es ist unl. in verd. HCl u. H_2SO_4. — Das violette Hydrat oder Uranihydrat, welches von EBELMEN dargestellt wurde, wird leicht erhalten, wenn man eine mit Ä. versetzte wss. Lsg. von Uranylacetat dem Sonnenlicht aussetzt. In einigen Minuten bildet sich ein reichlicher, violetter Nd. Auch die Lsg. des Salzes in 90%ig A. zeigt dieselbe Erscheinung. Dieses Hydrat ist l. in S. unter B. von Urano- und Uranisalzen. Es ist also ein *Uranosouraniooxydhydrat*, es ist amorph, verwandelt sich an der Luft leicht in krystallinisches *Uranihydrat*, $UO_3 \cdot H_2O$, welches mit dem von EBELMEN dargestellten Prod. identisch ist. Es krystallisiert in orthorhombischen rechtwinkligen Tafeln oder orthorhombischen Prismen. Beim Erhitzen in trockener Luft auf 100° wird es nicht zers. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 368—70. 20/5.) HESSE.

Volkmar Kohlschütter, *Über die Verbindungen der Uransäure mit schwefliger Säure.* Lsgg. von Uranylsalzen reagieren stark sauer und machen aus Carbonaten CO_2 frei, sie geben ferner mit Alkalien, auch bei Überschufs von Salz, Ndd. von Uranaten und lassen beim Kochen, häufig schon beim Verdünnen, auch ohne Mitwirkung des Lichtes Uransäure fallen; daraus geht hervor, dafs die Uranylsalze durch W in Uransäure und S. gespalten werden. Da die Eigenschaft, mit W. in die Bestandteile zu zerfallen für Säurederivate mit negativen Resten charakteristisch ist, so nimmt der Vf. an, dafs auch die Uranylsalze Vereinigungsprodd. zweier SS. (kondensierte SS.) sind, die sich durch besondere Beständigkeit auszeichnen. Für diese Anschauung sprechen auch die Beobachtungen des Vf.'s über Verbb. der Uransäure mit schwefliger S. u. Sulfiten, von denen folgende dargestellt wurden: 1. $UO_3 \cdot SO_2 \cdot 4H_2O$; 2. $UO_3 \cdot SO_2 \cdot 2^3/_4 H_2O$; 3. $UO_3 \cdot 3SO_2 \cdot R_2O$; 4. $4UO_3 \cdot 5SO_2 \cdot R_2O$ (+ xH_2O); 5. $3UO_3 \cdot 2SO_2 \cdot R_2O$ und 6. $UO_3 \cdot 2SO_2 \cdot R_2O$.

Die *Verbindung* $UO_3 \cdot SO_2 \cdot 4H_2O$ wurde schon von GIRARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **34**. 22; vgl. RÖHRIG J. pr. Chem. **37**. 239) durch Einw. wss. schwefliger S. auf Uranoxydhydrat erhalten; sie entsteht ebenfalls als blafsgrüner krystallinischer Nd. beim Einleiten von SO_2 in eine Lsg. von Uranylacetat oder auch -nitrat. Beim Erhitzen auf 105° verliert die Verb. 3,5 Mol. H_2O, von den sich daraus ergebenden Formeln $(UO_2)OH(SO_3H) \cdot 3H_2O$ und $(UO_2)_2O(SO_3H)_2 + 7H_2O$ zieht Vf. die erste vor, die das Uranylsulfit als Kondensationsprod. aus Uransäure und schwefliger S. erscheinen läfst; für diese Auffassung spricht auch, dafs sich beim Kochen mit W. Uransäure ausscheidet, während SO_2 entweicht. Leitet man SO_2 in eine Lsg. von Uranylacetat oder eine Suspension von Uransäure in W., so scheidet sich zuerst das Sulfit ab, es geht aber bei weiterem Einleiten wieder in Lsg.; ebenso erfolgt Lsg., wenn Uranylsulfit mit A. (96%) übergossen und mit SO_2 behandelt wird. Vf. vermutet, dafs diese Lsgg. eine durch SO_2-Abgabe leicht wieder in das Uranylsulfit übergehende Verb. $2UO_3 \cdot 3SO_2 \cdot H_2O$ enthalte, denn wenn man eine Lsg. von $UO_3 \cdot SO_2 \cdot 4H_2O$ in viel schwefliger S. auf dem Wasserbade erwärmt und mit $KHSO_3$-Lsg. versetzt, so scheidet sich das Kaliumsalz $2UO_3 \cdot 3SO_2 \cdot K_2O$ als gelbgrüner, mehr oder weniger krystallinischer Nd. ab, und in gleicher Weise lassen sich ein NH_4- u. Na-Salz erhalten. Nach Bildungsweise und Zus. kann dem K-Salze keine andere

als folgende Konstitutionsformel $SO(O \cdot UO_2 \cdot SO_2K)_2$ zukommen, u. dementsprechend würde man den durch Einw. von SO_2 auf Uranylsulfit entstehenden neuen Körper $SO(O \cdot UO_2 \cdot SO_2H)_2$ formulieren können.

$4UO_3 \cdot 4SO_2 + 11H_2O$. Diese Verb. entsteht in goldglänzenden Prismen, wenn trockenes Uranylsulfit $UO_3 \cdot SO_2 \cdot 4H_2O$ mit einer zur Lsg. nicht hinreichenden Menge schwefliger S. auf dem Wasserbade erwärmt wird. Beim Erhitzen auf 105° entweichen aus ihr auf je 1 Mol. UO_3 und SO_2 $2^3/_4$ Mol. H_2O. Nimmt man an, daſs in der schwefligsauren Lsg. des Sulfits die Verb. $SO(O \cdot UO_2 \cdot SO_2H)_2$ vorhanden ist, so würde sich die neue Verb. aus 2 Mol. derselben unter Austritt zweier Mol. schwefliger S. bilden können, ihr käme dann nebenstehende Formel zu. — In naher Beziehung zu dieser Verb. steht eine andere, die aus dem in Uranylnitratlsg. durch saure $KHSO_3$-Lsg. erzeugten amorphen Nd. und zur Lsg. nicht hinreichender Menge wss. schwefliger S. bei Wasserbadtemperatur entsteht. Sie krystallisiert in mkr. Täfelchen mit rhombischem Umriſs, enthält etwa 9—10 Mol. H_2O und besitzt bei 105° die Zus. $4UO_3 \cdot 5SO_2 \cdot K_2O$. Nach dem gleichen Verf. lieſs sich auch eine NH_4-Verb. darstellen, die Na-Verb. war nicht gut charakterisiert. Nimmt man für den zur Darst. benutzten Bisulfitnd. die Formel $SO(O \cdot UO_2 \cdot SO_2K)_2$ an, so kann der neue Körper sich durch Zusammentreten zweier Mol. des durch Einw. der schwefligen S. zunächst entstehenden sauren Salzes $KSO_3 \cdot UO_2 \cdot SO_2 \cdot UO_2 \cdot SO_2H$ beim Erwärmen unter Abspaltung von schwefliger S. bilden, ihm kommt dann die Formel $SO_2(UO_2—SO_2—UO_2—SO_2K)_2$ zu. Damit steht auch im Einklange, daſs der Körper beim Behandeln mit W. glatt in $SO_2(UO_2 \cdot SO_2H)_2$ und $(OH \cdot UO_2 \cdot SO_2K)_2$ gespalten wird; aus diesem entsteht durch weiteren Zerfall die Verb. $3UO_3 \cdot 2SO_2 \cdot K_2O$, aus jenem dagegen das gewöhnliche Sulfit $UO_3 \cdot SO_2 \cdot 4H_2O$.

$$SO_2 < \begin{matrix} UO_2—SO_2—UO_2 \\ UO_2—SO_2—UO_2 \end{matrix} > SO_2$$

Wird das bei der Darst. des Körpers $4UO_3 \cdot 5SO_2 \cdot K_2O$ erhaltene Filtrat bei Wasserbadtemperatur von schwefliger S. befreit, so scheiden sich dunkelgelbe Nädelchen ab, die die gleiche Zus. $3UO_3 \cdot 2SO_2 \cdot K_2O$ besitzen wie das eine Spaltungsprod. der Verb. $4UO_3 \cdot 5SO_2 \cdot K_2O$; die NH_4- und Na-Verb. entstehen in analoger Weise. Das Sulfit $3UO_3 \cdot 2SO_2 \cdot K_2O$ wird gleichfalls erhalten, wenn 10%ige Uranylnitrat- u. $KHSO_3$-Lsgg. in dem Verhältnis gemischt u. erwärmt werden, daſs auf 1 Mol. Uransäure 4—6 Mol. $KHSO_3$ kommen. Der im lufttrockenen Zustande wechselnde Mengen H_2O enthaltenden Verb. dürfte die Konstitutionsformel $UO_2(UO_2 \cdot SO_2K)_2$ zukommen. Wichtig ist, daſs derselbe an Uransäure reiche Körper auch entsteht, wenn Uranylnitratlsgg. mit überschüssiger neutraler K_2SO_3-Lsg. gefällt werden.

Beim Einleiten von SO_2 in eine mit überschüssigem NH_3 versetzte Uranylnitratlsg. entsteht eine dunkelgelbe, schwach sauer reagierende Lsg. (bei weiterem Einleiten in diese fällt die Verb. $2UO_3 \cdot 3SO_2(NH_4)_2O$ aus), aus der beim Stehen die *Verbindung* $UO_3 \cdot 2SO_2 \cdot (NH_4)_2O$, unregelmäſsige mkr. Täfelchen, auskrystallisiert; die gleiche Verb. erhält man, wenn die durch überschüssige saure Bisulfitlsg. in Uranylnitratlsg. erzeugte Fällung samt der Fl. erwärmt wird. Die K-Verb. läſst sich in ähnlicher Weise darstellen, nicht dagegen die Na-Verb. Die Verbb. erleiden schon beim Digerieren mit W. Zers., es wird $RHSO_3$ abgespalten, und der Körper $3UO_3 \cdot 2SO_2 \cdot R_2O$ bleibt zurück. Die Konstitution ist nach dem Vorhergehenden folgende: $UO_2(SO_2R)_2$. Die Verb. ist, worauf die gelbe Lsg. hinzudeuten schien, keine komplexe; doch vermutet der Vf. nach dem Verhalten gegen Essigsäure, daſs die beiden Säurereste doch in festere Bindung getreten sind, denn offenbar wird durch die S. erst Kalium abgespalten, u. aus den unbeständigen Resten entsteht zunächst das hypothetische $2UO_3 \cdot 3SO_2 \cdot H_2O$, das unter SO_2-Entw. das Sulfit $UO_3 \cdot SO_2 \cdot 4H_2O$ liefert.

Zusatz von Schwefelammonium zur gelben Lsg. der Verb. erzeugt zuerst schokoladebraune, sich wieder lösende Fällung, bis plötzlich je nach der Konzentration ein gelber, bis blutroter Nd. entsteht. Vf. beabsichtigt, diese wohl in Beziehung zum

Uranrot stehenden Verbb. näher zu untersuchen. (LIEBIG's Ann. **311**. 1—25. 22/5. [22/2.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) HELLE.

F. Bodroux, *Über zwei Polysulfide des Bleies und Kupfers.* Auf Zusatz einer verd. Lsg. von Calciumpolysulfid zu einer überschüssigen, 1%igen, auf 0° abgekühlten Lsg. von Bleinitrat oder Kupferacetat entstehen Ndd. von ziemlich konstanter Zus., die mit eiskaltem W., A. und CS_2 gewaschen und bei niedriger Temperatur über H_2SO_4 getrocknet wurden. Das *Bleipolysulfid*, PbS_5, ein purpurroter Nd., ist nur unterhalb 10°, das *Kupferpolysulfid*, Cu_2S_5, ein braunroter Nd., dagegen einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Beide Polysulfide sind in Alkalisulfiden unl. und werden durch k. HNO_3 rasch unter Abscheidung von S und B. der entsprechenden Nitrate zersetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1397—98. [21/5.*].) DÜSTERBEHN.

F. Bodroux, *Über ein Quecksilberchlorosulfid.* Auf Zusatz von Calciumpolysulfid zu einer überschüssigen, k., gesättigten $HgCl_2$-Lsg. entsteht ein gelber, immer heller werdender Nd., der mit W. gewaschen, zwischen Fließpapier getrocknet, darauf kurze Zeit mit CS_2 behandelt u. schließlich zunächst an der Luft u. dann bei 100° getrocknet wurde. Das auf diese Weise gewonnene *Quecksilberchlorosulfid*, $Hg_2S_5 \cdot HgCl_2$, ist ein weißes, bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständiges, am Licht mit der Zeit sich oberflächlich zers. Pulver, unl. in Alkalisulfiden u. Alkalien, wird von diesen unter Schwärzung zers. Rauchende HNO_3 wirkt in der Kälte nicht ein, konz., alkal. Natriumhypobromitlsg. zers. den Körper völlig in Sulfat und HgO. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1398—99. [21/5.*].) DÜSTERBEHN.

Gouy, *Wirkung des Wassers auf das Merkurosulfat.* Reines, fein gepulvertes Merkurosulfat (10 g) färbt sich bei der Einw. von k. W. (500 ccm) grünlichgelb. Bei jeder Erneuerung des W. tritt dieser Farbenton schärfer hervor, bis schließlich fast unl., basisches Merkurosulfat zurückbleibt. Das Waschwasser enthielt, solange noch unzers., neutrales Salz vorhanden war, rund 0,4‰ Hg u. 0,16‰ SO_3. Nach 12—13-maliger Erneuerung des W. war die Hydrolyse beendigt; das W. enthielt, entsprechend der geringen Löslichkeit des basischen Salzes, nur noch Spuren von Hg und SO_3. Aus den Verss. geht hervor, daß W. mit einem Gehalt von 0,08‰ H_2SO_4 das neutrale Salz nicht verändert, daß andererseits W. mit höherem H_2SO_4-Gehalt auf Kosten von basischem Salz neutrales Salz zurückbildet. Ein H_2SO_4-Gehalt von 0,08 g pro Liter ruft also einen Gleichgewichtszustand hervor. Die Zers. des neutralen Merkurosulfats durch W. verläuft bei 60° in gleicher Weise, bei 100° dagegen zers. sich das basische Salz z. Tl. in Merkuriverbb.

Das bei 20 oder 60° gewonnene, *basische Merkurosulfat* ist ein grüngelbes Pulver von der Zus. $Hg_2O \cdot Hg_2SO_4 \cdot H_2O$ (bei gewöhnlicher Temperatur oder kurze Zeit bei 100° getrocknet), l. in 25 000 Teilen W. von 20°, zers. sich langsam bei 100°, rasch bei 130°. Durch überschüssige, sehr verd. H_2SO_4 wird das Salz sofort in das weiße, neutrale Merkurosulfat zurückverwandelt. — Gesättigte $ZnSO_4$- oder $CdSO_4$-Lsgg. zers. das neutrale Merkurosulfat viel weniger, als W., dagegen ist ihr Lösungsvermögen ein größeres. Basisches Zink- oder Kadmiumsulfat enthaltende Salze schwärzen und zers. das Merkurosulfat und dürfen daher für Normalelemente nicht verwendet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1399—1402. [21/5.*].) DÜSTERB.

N. S. Kurnakow, *Über die gegenseitigen Verbindungen der Metalle.* (Z. anorg. Ch. **23**. 439—62. — C. **1900**. I. 584.) ARENDT.

Organische Chemie.

L. Milch, *Über die Krystallform des Desoxalsäureesters.* Die Unters. von DEHNEL dargestellter Krystalle ergab, dafs die ursprüngliche Angabe L. MEYER's, der Ester sei monoklin, richtig ist, dafs also die von SCHUMACHER behauptete trikline Krystallform nicht existiert. Vf. fand 2,3584 : 1 : 1,8340, a c = 94° 56½′ gegenüber L. MEYER's Befund von 2,3529 : 1 : 1,8252 und a c = 94° 52′. Dicke Tafeln bis Säulen ohne deutliche Spaltbarkeit. (N. Jahrb. f. Mineral. **1900**. I. 164 bis 167.) HAZARD.

S. Popoff, *Krystallographische Untersuchungen einiger organischer Verbindungen.* 1. *Hexamethylendiphenyläther*, $(CH_2)_6 \cdot (O \cdot C_6H_5)_2$. F. 82,5°. Aus A. SSOLONINA Darsteller. Monoklin, 1,1309 : 1 : ?, a c = 114° 16,6′. {001}, {110}, {1$\bar{1}$0}. Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene.

2. *2,5-Diphenoxylhexan*, $C_{18}H_{22}O_2$. F. 86°. Aus h. A. SSOLONINA Darsteller. Monoklin, 2,8107 : 1 : 2,4714, a c = 108° 26,5′. {100}, {101}, {$\bar{1}$01}, {110}, {011}, {211}. Tafeln oder (dreiseitige) Prismen. Axenebene parallel der Symmetrieebene. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 616—17. 836—37. 1898; Z. Krystall. **32**. 500. Referent WOROBIEFF.) HAZARD.

P. Zemiatschensky, *Krystallographische Untersuchungen einiger organischer Verbindungen.* 1. *Trichlormethylphenylcarbinolessigäther*, $C_{10}H_9Cl_3O_2$. F. 118°. Aus Lg. JOTZITSCH Darsteller. Monoklin, 1,284 : 1 : 1,6535, a c = 116° 47′. Tafeln nach {001}.

2. *Tribrommethylphenylcarbinolessigäther*, $C_{10}H_9Br_3O_2$. F. 140°. Aus Benzol. JOTZITSCH Darsteller. Monoklin, isomorph dem vorigen. 1,301 : 1 : 1,688, a c = 117° 12′. Tafeln nach {001}. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 916—18. 1898; Z. Krystall. **32**. 501. Ref. WOROBIEFF.) HAZARD.

W. Wernadsky, *Über Bromhexahydro-m-toluylsäure (Cyklohexenmethylcarbonsäure-1,3)*, $C_8H_{13}Br$. ZERNOFF Darsteller. Aus PAe. mit Aceton. Zwei Isomere. *α*-Säure, F. 118°. Monoklin, 1,807 : 1 : 2,293, a c = 104° 39′. {$\bar{1}$01}, {001}, {110}, {100}. Tafeln nach {$\bar{1}$01}, seltener nach {001}. — *β*-Säure, F. 142°. Triklin, 1,93 : 1 : 2,32, b c = 94° 28′, a c = 109° 40′, a b = 62° 29′. {010}, {001}, {100}, {101}, {111}, {10$\bar{1}$}, {11$\bar{1}$}. Lange Prismen oder Tafeln nach {001}, sowie {010}. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 483—84. 1897; Z. Krystall. **32**. 502—3. Ref. WOROBIEFF.) HAZARD.

J. Samoilow, *Optische Eigenschaften des Guajakols.* Vf. fand die Formel $C_6H_4 \cdot OH \cdot OCH_3$. Hexagonal, a : c = 1 : 1,0194. Linksdrehende, sehr plastische Krystalle. (Bull. d. l. Soc. d. Natur. d. Moscou **1896**. Nr. 4; Z. Krystall. **32**. 503. Ref. WOROBIEFF.) HAZARD.

W. Mamontow, *Über weinsaures Antimonylbarium.* Tetragonal-hemimorph-hemiëdrisch. {110}, {100}, {111}, {311} (neu), {201}, {11$\bar{1}$}. Rechtsdrehung. An einem Krystall AIRY'sche Spiralen. (Bull. d. l. Soc. d. Natur. d. Moscou **1896**. Nr. 4; Z. Krystall. **32**. 503. Ref. WOROBIEFF.) HAZARD.

S. Popoff, *Über Linksasparagin.* Zwei Typen. {001}, {010}, {110}, {011}, {021}, {101}, {1$\bar{1}$1}, {102} (neu). Alle Sphenoide sind linke. Ätzfiguren auf den Prismenflächen und den Pinakoiden (am besten durch Ameisensäure, auch durch Weinsäure, W. und HCl) zeigen sehr deutlich die sphenoidische Hemiëdrie, woran der Körper auch beim Fehlen von Sphenoiden leicht zu erkennen ist. (Compt. rend. d. l. Soc. d. Natur. d. Moscou **1897**. Nr. 9. 12—15. 1898; Z. Krystall. **32**. 503—4. Referent WOROBIEFF.) HAZARD.

P. Alexatt, *Über die Krystallform des Strontiumformiats.* Durch Einw. von Ameisensäure auf kohlensaures Strontium. Krystalle aus stark gesättigten Lsgg. im Thermostaten. Bis 55° immer dieselbe Verb. $(H\cdot COO)_2Sr + 2H_2O$, und zwar bei den höheren Temperaturen rascher wachsende und schönere Krystalle. Rhombisch-hemiëdrisch, 0,6088 : 1 : 0,5942. D. 2,2549. Im ganzen: {110}, {100} (neu), {010}, {011}, {101} (neu), {021}, {1$\bar{1}$1}, {121} und {1$\bar{2}$1}. An den Ätzfiguren (durch W.) ist die sphenoidische Hemiëdrie erkennbar. Die Ätzfiguren auf dem Pinakoid {010} eines rechten und eines linken Krystalls sind zu einander symmetrisch, an rechten Krystallen Rhomboide mit den langen Kanten im Sinne des Uhrzeigers, an linken solche im entgegengesetzten Sinne gedreht. Danach rechte u. linke Krystalle auch beim Fehlen hemiëdrischer Formen erkennbar.

Wasserfreies Salz, $(H\cdot COO)_2Sr$, bei 65° im Thermostaten erhalten. Rhombisch-hemiëdrisch, 0,7841 : 1 : 0,8297. D. 2,6975. {110}, {010}, {101}. Neigung zur Zwillingsbildung namentlich bei allmählichem Eindampfen; es resultieren alsdann rechtwinklige Kreuze, die möglicherweise Vierlinge sind. (Bull. d. l. Soc. Imp. d. Natur. d. Moscou **1897**. Nr. 3. 1898. 446—68 mit deutschem Resummé; Z. Krystall. **32**. 504—6. Ref. Worobieff.) Hazard.

E. Scacchi, *Krystallographische Untersuchung einiger organischer Verbindungen.* (A. Piutti und R. Piccoli Darsteller.) 1. *p - Oxyphenyloxaminsäureäthyläther*, $C_{10}H_{11}NO_4$, F. 184—185°. Durchsichtige, braunrote, schlecht entwickelte Krystalle, monoklin, 0,8190 : 1 : 0,6575, a c = 95° 37′. {100}, {110}, {112}, {011}, {102}. — 2. *Äthyl-p-methoxyphenyloxammat*, $C_{11}H_{13}NO_4$. F. 108—109°. Aus A. Triklin, 1,6165 : 1 : 1,1948, b c = 95° 45′, a c = 86° 8′, a b = 96° 19′. {100}, {010}, {001}, {011}, {101}, {1$\bar{1}$0}, {2$\bar{1}$0}. Farblose, nach {100} spaltbare Tafeln. — 3. *Äthyl-p-äthoxyphenyloxammat*, $C_{12}H_{15}NO_4$, F. 108—110°. Aus A. Monoklin, 1,3273 : 1 : 0,9558, a c = 92° 15′. {100}, {010}, {110}, {011}, {10$\bar{2}$}, {211}, {11$\bar{1}$}. Durchsichtige, gelbliche oder bräunliche Tafeln nach {100}. — Die Verbb. 2. u. 3. sind bereits von Wirths (Arch. der Pharm. **234**. 620) unter dem Namen Oxalyl-p-anisidin und Oxalyl-p-phenetidin beschrieben. (Rendiconti dell' Acc. delle scienze fisiche e matematiche, Napoli [3] **4**. 25—35.; Gaz. chim. ital. [2] **28**. 284—96; Z. Krystall. **32**. 515—17. Ref. Riva.) Hazard.

E. Scacchi, *Krystallform einiger organischer Verbindungen.* 1. *Kupfermethylasparagin* oder *Kupferglutamin*, $(C_5H_9N_2O_3)_2Cu$. Aus W. Monoklin, 1,9695 : 1 : ?, a c = 91° 54′. {100}, {001}, {110}. Durchsichtige blaue Tafeln nach {001}. A. Piutti, Darsteller. — 2. *Methylasparagin* (*Glutamin*), $C_5H_{10}N_2O_3$. Aus W. Rhombisch, 1,7141 : 1 : 1,4376. {100}, {110}, {011}, {122}, {322}. Farblose Tafeln nach {100}. Piutti, Darsteller. (Bereits von Körner und Menozzi dargestellt und von Artini untersucht, vergl. Z. Krystall. **20**. 608; **25**. 387). — 3. *Methylasparaginsaures Kupfer*, $C_5H_7CuNO_4\cdot 4H_2O$. Aus W. Rhombisch, 1,2365 : 1 : 1,2326. {100}, {120}, {122}. Blaue Tafeln nach {100}; Piutti, Darsteller. — 4. *Methyläpfelsäure*, $C_5H_8O_5$. Aus Essigäther. Monoklin, 0,9327 : 1 : 0,9687, a c = 101° 23′. {001}, {100}, {201}, {20$\bar{1}$}, {120}, {121}. Farblos, durchsichtig. Aus Methylasparaginsäure dargestellt und krystallographisch von der durch W. Wislicenus dargestellten *β-Methyläpfelsäure* unterscheidbar. Von letzterer erhielt Vf. aus Essigäther Krystalle mit folgenden Eigenschaften: F. 121—122°. Monoklin, 1,6709 : 1 : 1,6739, a c = 90°, 20′. {001}, {201}, {20$\bar{1}$}, {110}, {11$\bar{1}$}. Farblose Tafeln nach {001}. (Rendiconti dell. Acc. delle Sc. fisiche e mathematiche [3] **4**. 260—76; Gaz. chim. ital. [2] **28**. 147—168; Z. Krystall. **32**. 517—19. Ref. Riva.) Hazard.

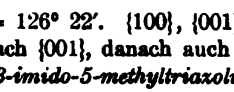
G. Boeris, *Krystallographische Untersuchung einiger neuer organischer Verbindungen.* 1. *Chloroplatinat des Granatenins* $(C_6H_{13}N)_2\cdot H_2PtCl_6$. G. Ciamician und

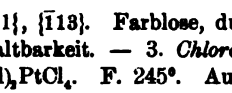
P. Silber, Darsteller. Anfänglich als Norgranatenin beschrieben (vergl. Gaz. chim. ital. [2] **24**. 350; **26**. 141). Monoklin, 1,4784 : 1 : 0,7186, ac = 93° 50′. {100}, {110}, {210}, {001} {$\bar{2}$01}, {$\bar{1}$11}. Orangefarbene Penetrationszwillinge nach {100}. — 2. *Acetyltrimethyldihydrochinolin*, $C_6H_4 \cdot C_3H(CH_3)_2(COCH_3)NCH_3$. A. Ferratini, Darsteller (vergl. Gaz. chim. ital. [2] **24**. 190). Aus Essigäther, F. 100,5°—101,5°. Monoklin, 0,3590 : 1 : 0,2406, ac = 101° 4′. {110}, {010}, {101}, {$\bar{1}$01}, {011}. Die Flächen der Zone [001] stark gerieft. — 3. *Cinnamyldihydrotrimethylchinolin* $C_6H_4 \cdot C_3(CH_3)_2 \cdot (CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5)\ NCH_3$. Ciamician u. Boeris Darsteller (vgl. Gaz. chim. ital. [2] **24**. 299). Aus Aceton. F. 152—153°. Monoklin, 1,0679 : 1 : 1,5865, ac = 112° 48′. {010}, {001}, {110}, {111}, {$\bar{1}$11}. Tafeln nach {001}, vollkommene Spaltbarkeit nach {001}. Pomeranzenfarbe. {010} optische Axenebene. (Rendic Istit. Lombardo **31**. 149—53; Z. Krystall. **32**. 519—20. Ref. Riva.) Hazard.

A. A. Ferro, *Krystallform des Methylendiantipyrinchlorhydrats*. Früher (C. **98**. II. 633) wurde die Identität des Formopyrins mit dem Methylendiantipyrin nachgewiesen, das Gleiche geschieht jetzt für das Formopyrinchlorhydrat und Methylendiantipyrinchlorhydrat. Formel: $C_{11}H_{11}N_2O\text{-}CH_2\text{-}C_{11}H_{11}N_2O \cdot 2HCl \cdot 3H_2O$. Triklin, 1,5777 : 1 : 1,0962, bc = 114° 52′, ac = 109° 15′ ab = 89° 38′. {100}, {010}, {001}, {0$\bar{1}$1}. {$\bar{1}$01}, {310}, {110}, {2$\bar{1}$0}, {$\bar{2}$11}, {$\bar{5}\bar{7}$7}, {3·$\bar{1}\bar{1}$·11}. Nach {001} verlängerte oder nach {010}, selten nach {001} tafelförmige Krystalle. (Rivista di Mineralogia etc. **18**. 38—43; Z. Krystall. **32**. 527—28. Ref. Riva.) Hazard.

A. A. Ferro, *Über die Krystallform des Tetracetylhydrazids*. Cuneo. Darsteller. Formel: $\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \\ CH_3 \cdot CO \end{matrix}\!\!>\!N\!-\!N\!<\!\!\begin{matrix} CO \cdot CH_3 \\ CO \cdot CH_3 \end{matrix}$. Aus Äthylalkohol. Rhombisch, 0,7355 : 1 : 0,5570. {100}, {010}, {021}, {110}, {111}. Farblose, durchsichtige, nach (010) vollkommen spaltbare Krystalle. (Rivista di Mineralogia etc. **18**. 75—78; Z. Krystall. **32**. 528. Ref. Riva.) Hazard.

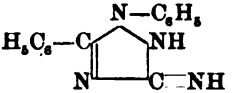
A. A. Ferro, *Über die Krystallformen einiger Derivate des Imidotriazolins*. G. Cuneo, Darsteller. 1. *Chlorhydrat des 1-Phenyl-3-imidotriazolins*, Formel I. Aus A. F. 187°. Monoklin, 1,1800 : 1 : 0,6048, ac = 97° 8′. {100}, {010}, {011}, {101}, {$\bar{1}$01}, {110}, {$\bar{1}$21}. Farblose, durchsichtige, zerbrechliche Tafeln nach {010}, unvollkommene Spaltbarkeit nach {100}. Positive Doppelbrechung. — 2. *1-Phenyl-3-imido-5-methyltriazolin*, Formel II. F. 188°. Aus Äthylalkohol. Monoklin, 1,2882 : 1 :

I. 

II. 

2,1350, ac = 126° 22′. {100}, {001}, {$\bar{1}$01}, {110}, {111}, {$\bar{1}$13}. Farblose, durchsichtige Tafeln nach {001}, danach auch vollkommene Spaltbarkeit. — 3. *Chloroplatinat des 1-Phenyl-3-imido-5-methyltriazolins*, $(C_9N_4H_{10} \cdot HCl)_2PtCl_4$. F. 245°. Aus chlorwasserstoffsaurer Lsg. Monoklin, 3,2143 : 1 : 4,3449, ac = 118° 20′. {100}, {001}, {$\bar{1}$01}, {110}, {$\bar{1}$12}. Orangegelbe, durchsichtige Tafeln nach {001}, vollkommene Spaltbarkeit nach {110}. Deutlicher Pleochroismus. — 4. *Chlorhydrat des 1-p-Tolyl-3-imi-*

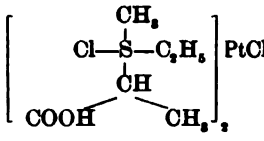
IV.

V. 

dotriazolins, Formel IV. F. 234°. Aus Äthylalkohol. Monoklin, 2,1944 : 1 : 4,7527, ac = 107° 19′. {100}, {010}, {001}, {014}, {110}, {101}. Farblos, durchsichtig. Voll-

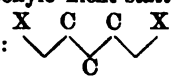
kommene Spaltbarkeit nach {010}. — 5. *1,5-Diphenyl-3-imidotriazolin*, Formel V. F. 154°. Aus Bzl. Monoklin, 0,8817 : 1 : 0,7717, ac = 97° 54′. {100}, {010}, {001}, {101}, {110}. Farblose, durchsichtige, zerbrechliche Tafeln nach {100} ohne Spaltbarkeit. (Rivista di Mineralogia **18**. 79—92. Genua; Z. Krystall. **32**. 528—31. Referent RIVA.)
HAZARD.

E. Billows, *Krystallform des Chloroplatinats des Methyläthyl-α-propionyltetins.*

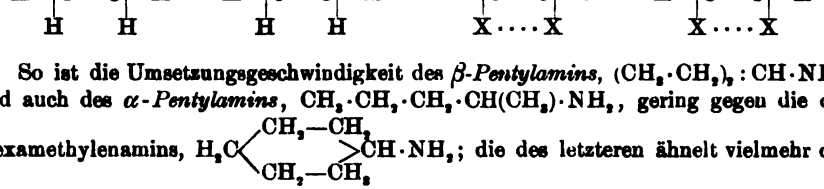


CARRARA und VANZETTI, Darsteller. Triklin, 0,9655 : 1 : 0,8425, bc = 82° 27′, ac = 121° 0′, ab = 107° 23′. {100}, {010}, {001}, {1$\bar{1}$0}, {0$\bar{1}$1}, {$\bar{1}$11}. Lebhaft rot gefärbte, rosettenförmige Aggregate. Tafeln nach {100} u. nach {001} verlängert. Keine wahrnehmbare Spaltbarkeit. (Rivista di Mineralogia etc. **20**. 80—82. Padua; Z. Krystall. **32**. 534—35. Ref. RIVA.)
HAZARD.

P. Petrenko-Kritschenko. *Die Konfiguration der fetten gesättigten Verbindungen.* Vf. wendet sich gegen die KRAFFT'sche Hypothese (Lehrbuch der org. Chemie), die annimmt, daſs die freie Drehbarkeit der Kohlenstoffatome polycarbonidischer Verbb. zu gunsten einer ringförmigen Konfiguration modifiziert sei, u. daſs sich daraus die Ähnlichkeit von *fetten gesättigten* mit *hydroaromatischen Verbindungen* erkläre (CH_2—CH_2—CH_2 / CH_2—CH_2—CH_2 ~ CH_2—CH_2—CH_2 / CH_2—CH_2—CH_2; Inosit ~ Dulcit). Vf. schlieſst aus dem gleichmäſsigen Abfall der Dissociationskonstanten der normalen zweibasischen *Dicarbonsäuren*, daſs eine Annäherung der beiden Carboxyle nicht statthat; die Konfiguration ist nicht ringähnlich, sondern zickzackförmig:



ist. Vf. zieht ferner die Verss. von MENSCHUTKIN über die *Reaktionsgeschwindigkeit der Amine* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2784; C. **98**. I. 596) heran, um nachzuweisen, daſs nicht die hypothetische Ringkonfiguration, sondern die strukturchemische Stellung der Seitengruppen (ob in α-, β-, γ-Stelle eingetreten) die Geschwindigkeitskonstante vermindert. — Der Einfluſs zweier Substituenten X auf Y wird bei freier Beweglichkeit von X (Figg. 1, 2) viel gröſser sein, als wenn die X Ringglieder werden (Figg. 3, 4) und damit fixiert sind.



So ist die Umsetzungsgeschwindigkeit des *β-Pentylamins*, $(CH_3 \cdot CH_2)_2 : CH \cdot NH_2$, und auch des *α-Pentylamins*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$, gering gegen die des Hexamethylenamins, H_2C(CH$_2$—CH$_2$ / CH$_2$—CH$_2$)$>$CH·NH$_2$; die des letzteren ähnelt vielmehr der des Isopropylamins, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot NH_2$. Analog wird die *Verbindbarkeit des Acetons mit Bisulfit* gemindert durch einen Substituenten, $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, ganz verhindert durch zwei Substituenten, $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2R$, während sie bei den cyklischen Verbb., $CH_2 \cdot CH_2$ / $CH_2 \cdot CH_2$ $>$CO, wieder zu Tage tritt. Derartigen Betrachtungen hat sich in letzter Zeit auch BISCHOFF angeschlossen. Die von BAMBERGER und BAEYER angegebene

chemische Ähnlichkeit zwischen *fetten* und *alicyklischen Verbindungen* ist nur eine qualitative; die physikalische Ähnlichkeit ist selbst bei den von KRAFT herangezogenen Verbb. nicht erheblich. (J. pr. Chem. [2] **61**. 431—39. 11/5. Odessa. Univ.)
RASSOW.

Eugen Ljubarski, *Über den Kohlenwasserstoff* C_6H_{10} *aus Allyldimethylcarbinol.* Aus dem Allyldimethylcarbinol wird durch trockenen HCl das entsprechende Chlorsubstitutionsprod. dargestellt und aus diesem durch Einw. von alkoh. KOH der *Kohlenwasserstoff* C_6H_{10}. Er muſs, behufs Reindarst., wiederholt mit Na im Kohlensäurestrom behandelt werden und bildet dann eine farblose, leichtbewegliche Fl. mit schwachem Petroleumgeruch und violettblauer Fluoreszenz. Kp. 73—76°, D^{20}_0. 0,714 27, D^{20}_4. 0,714 15.

Die Verb. vereinigt sich leicht mit dem Sauerstoff der Luft zu einer dickflüssigen, gelben M. Zur Aufklärung der Konstitution des KW-stoffes wird an ihn HClO angelagert und das wahrscheinlich entstandene Dichlorhydrin mit $Ba(OH)_2$ in wss. Lsg. behandelt. Nach sorgfältiger Reinigung durch fraktioniertes Lösen in Ä. erhält man *ein Produkt*, das nahezu der Formel $C_6H_{10}O(OH)_2$ entspricht u. dem auf Grund von Analogieschlüssen vom Vf. entweder die Formel $CH_2 \cdot \underset{\text{O}}{C(CH_3)(OH)} \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2(OH)$ oder die Formel $CH_2 \cdot \underset{\text{O}}{C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH)} \cdot CH_2$ zugeschrieben wird. Dem KW-stoff C_6H_{10} kommt demnach wahrscheinlich die Strukturformel $CH_2 : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ zu. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 140—49. 17/5. Kasan. Univ.-Lab.)
LUTZ.

N. Wittorf, *Über die Anlagerung von unterchloriger und unterbromiger Säure an Acetylen und an monosubstituierte Acetylene.* Bei der Einw. von 3—4%iger HBrO auf Acetylen unter Kühlung entsteht in einer Ausbeute von 70% das Monohydrat des *Dibromacetaldehyds* vom F. 58—60°. Bei der Dest. desselben entsteht das krystallinische Dihydrat vom Kp. 97—98,5° und der wasserfreie Dibromacetaldehyd vom Kp. 139°. Mit salzsaurem Hydroxylamin erhält man Glyoxim vom F. 177,5—178°. — Aufser dem genannten Prod. entsteht *Dibromessigsäure* vom F. 44—48° in geringer Menge. — Ferner bildet sich als Nebenprod. ein Gemenge von bromhaltigen Körpern. — Aus Allylen erhält man bei Einw. von BrOH das *unsymmetrische Dibromaceton* von SOKOLOWSKI (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **8**. 330) in einer Ausbeute von 80% der Theorie. Das Prod. wird durch die Natriumdisulfitverb. gereinigt. Es giebt mit Hydroxylamin Methylglyoxim vom F. 153—153,5°. — Trimethylallylen giebt mit BrOH *α-Dibrompinakolin* vom F. 75—75,5° und ein bromhaltiges Öl, das bei der Dest. im Vakuum zerfällt. Zur Aufklärung der Struktur des ersteren Körpers wurde Dibrompinakolin durch Bromieren von Pinakolin dargestellt. Das Bromierungsprod. vom F. 74—75,5° giebt mit salzsaurem Hydroxylamin u. K_2CO_3 bei längerer Einw. in A. bei gewöhnlicher Temperatur u. zuletzt auf dem Wasserbade (10 Stdn.) das Dioxim, $(CH_3)_3C—C(:NOH)—CH(:NOH)$, vom F. 101 bis 102°. Hierdurch und durch sonstiges Verhalten ist das Dibrompinakolin als α-Dihalogenketon identifiziert. Mit 10%iger Lsg. von K_2CO_3 erhält man aus demselben *Trimethyläthylidenmilchsäure* vom F. 86—87,5°. — Auf Phenylacetylen wirkt BrOH unter B. von *α-Dibromacetophenon* ein, doch gelang es weder durch Dest. bei 13 mm, noch durch Ausfrieren mittels fester CO_2 dasselbe zu isolieren. Es wurde identifiziert durch Verwandlung in das *Dioxim* vom F. 165—166,5°. Ferner giebt wss. NH_3 mit äther. Lsg. das Reaktionsprod. *Isoindoleucin* vom F. 191—192° — eine charakteristische Rk. des Dibromacetophenons.

Bei der Einw. von ClOH auf Acetylen und monosubstituierte Acetylene sind folgende Resultate erhalten worden:

ClOH wirkt auf Acetylen nur bei 75—80° ein. Um Explosionen zu vermeiden, arbeitet der Vf. in besonders konstruierten, ausführlich beschriebenen Apparaten. Es entstehen bei dieser Rk. *Dichloraldehyd* vom Kp. 85—97°, welcher mit Hydroxylamin Glyoxim giebt, und *Dichloressigsäure* vom Kp. 189—191° als Hauptprod. der Rk. — ClOH giebt mit Allylen *unsymmetrisches Dichloraceton* vom Kp. 115—121° in einer Ausbeute von 42%. Ferner bildet sich *Methylglyoxal* nach der Gleichung:

$$CH_3—C{\equiv}CH + 2HOCl = CH_3 \cdot CO \cdot COH + 2HCl.$$

Auf Trimethylallylen wirkt ClOH unter B. von *α-Dichlorpinakolin* vom F. 51° u. Kp. 176—179° ein. Dasselbe ist gleich dem α-Dibrompinakolin durch Hydroxylamin in das Dioxim vom F. 101—102° überführbar. — Phenylacetylen giebt mit ClOH *α-Dichloracetophenon*, $C_6H_5COCHCl_2$, vom F. 20—21,5°; Ausbeute 43%. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 88—117. 17/5.) LUTZ.

E. Baud, *Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf Acetylen.* Trockenes, reines Acetylen wird von Al_2Cl_6 in der Kälte im geschlossenen Gefäfs vollständig absorbiert, bei 70° in wenigen Minuten. Leitet man Acetylen über erhitztes Al_2Cl_6 (in einer Retorte), so bräunt sich zuerst der Retorteninhalt, bei 70° entstehen Dämpfe, und der Retortenhals bedeckt sich mit einem roten Sublimat. Man erhitzt auf 120—130° und setzt das Einleiten des Gases fort, bis das Gewicht der Retorten sich nicht mehr vermehrt. Man kann so $40C_2H_2$ mit $1Al_2Cl_6$ kondensieren. Es bilden sich bei dieser Reaktion weder flüssige Produkte, noch HCl, aber geringe Mengen H, Methan- und Äthylenkohlenwasserstoffe. Das in der Retorte befindliche schwarze Prod. hat die Zus. $(C_{20}H_{15})_7 \cdot Al_2Cl_6$, nicht ohne Zers. destillierbar, reduziert in der Kälte $KMnO_4$. Das im Kolbenhals befindliche schwarze, leicht oxydierbare Destillat hat die Zus. $(C_{10}H_{15.6})_7 \cdot 2Al_2Cl_6$, wird durch W. zers. Bei der Destillation der ersten Prodd. mit wasserfreiem Kalk entstehen H, Äthylen- und Methankohlenwasserstoffe, aufserdem Fl. mit Kp. 150—350°. Eine Fraktion derselben, Kp. 210—230°, hat die Formel $C_{15}H_{26}$. Die am schwersten flüchtigen Reaktionsprodd. enthalten Anthracen und andere KW-stoffe. Das zweite Prod. giebt beim Erhitzen mit Kalk Destillate mit Kp. 150—300°. Die Fraktion mit dem Kp. 150 bis 190° hat eine Zus. zwischen $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}$, die Fraktion Kp. 190—260° hat hat die Formel $C_{10}H_{16}$, u. die zwischen 260 u. 300° sd. Fraktion die Formel $C_{10}H_{14}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1319—22. [14/5.*].) HESSE.

T. Gigli, *Nochmals über die Explosion eines Acetylenbehälters.* Auf Vf.'s Mitteilung (Chem.-Ztg. **24**. 37; C. **1900**. I. 954) hat KIESEWALTER einen ähnlichen Fall besprochen (Chem.-Ztg. **24**. 264; C. **1900**. I. 955) und in beiden Fällen den Grund der Explosion auf B. eines leicht explosiblen KW-stoffes als schwarzen Belag der Gasometerwände zurückführen zu können geglaubt. Vf. vermag sich mit dieser Erklärung nicht einverstanden zu erklären. Wenn das Acetylen derartige KW-stoffe nicht nur auf Kupfer, sondern auch auf Zink und jedem beliebigen Material, selbst Holz ausscheiden könnte, so müfsten sehr viel häufiger Explosionen stattfinden. (Chem.-Ztg. **24**. 458—59. 26/5.) WOY.

E. C. Severin, *Über die Dichlorphtalsäuren, Produkte der Kondensation.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 723; vgl. C. **1900**. I. 814.) Nachzutragen: Bei der Reduktion der Dichlordimethylamidobenzoylbenzoësäure mit Zn u. HCl entsteht die *Dichlordimethylamidobenzylbenzoësäure*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot COOH$, feine, weifse Nadeln, F. 225° (aus wasserfreiem Ä.), l. in w. W. Diese S. soll zur Darst. des entsprechenden Anthrachinons der Formel $C_6H_2Cl_2<\overset{CO}{\underset{CO}{>}}C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$ dienen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 374—82. 20/5.) HESSE.

C. Gessard, *Über die Tyrosinase.* Stellt man die Tyrosinase nach dem Verf. von BOURQUELOT (C. r. de la société de Biologie **1897**. 454) dar, so erhält man eine ziemlich beständige, monatelang wirksame, glycerinhaltige Lsg. Vf. hat mit dieser Lsg. Oxydationsverss. mit Tyrosin angestellt und schliefst aus seinen Unterss., dafs das Tyrosin durch Tyrosinase unter B. derselben Rotfärbung oxydiert wird, welche bei der Oxydation mit chemischen Mitteln (MILLON's Reagens) erhalten wird. Die Schwärzung und die B. des schwarzen Nd. ist eine sekundäre Erscheinung, welche von der Ggw. von Mineralsubstanzen in der Tyrosinaselsg. herrühren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1327—30. [14/5.*] Lille. Inst. PASTEUR.) HESSE.

E. Charon u. Paix-Séailles, *Über das Glykolmonojodhydrin.* Beim vorsichtigen Erhitzen eines innigen Gemisches von Bleihydroxyd mit Glykolmonojodhydrin entwickelt sich augenblicklich in nahezu theoretischer Ausbeute *Acetaldehyd.* — Vff. erklären die von BOUTTLEROW und OSSOKIN (LIEBIG's Ann. **165**. 257) beobachtete B. von sekundärem Propyl- u. Butylalkohol bei der Einw. von Zinkmethyl u. Zinkäthyl auf Glykolmonojodhydrin wie folgt. Zunächst ist HJ abgespalten und Vinylalkohol gebildet worden, der sich sofort in Acetaldehyd umgelagert hat. Das überschüssige Zinkalkyl tritt sodann mit dem Aldehyd unter B. von sekundären AA. in Rk. Die am Schluſs der Rk. beobachtete Entw. von Methan ist auf die Einw. von HJ auf das Zinkmethyl zurückzuführen. Es liegt demnach kein Grund vor, für das Glykolmonojodhydrin eine andere Konstitution als $CH_2J \cdot CH_2OH$ anzunehmen. — Das *Glykolmonochlorhydrin* destilliert bei der gleichen Behandlung mit Bleihydroxyd unzers. über. — Das Glykolmonojodhydrin spaltet also, abweichend von der korrespondierenden Cl- und Br-Verb., sehr leicht HJ ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1407—9. [21/5.*] Sorbonne. Lab. von HALLER.) DÜSTERBEHN.

Alois Fischer und **Berthold Winter**, *Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Dimethylpropandiol.* Vff. haben auf das von JUST (Monatshefte f. Chemie **17**. 76; C. **96**. I. 896) durch Einw. von alkoh. KOH auf ein Gemenge von Formaldehyd und Isobutyraldehyd erhaltene *Pentaglykol*, $(CH_2)_2C(CH_2OH)_2$, 5—20%ige H_2SO_4 unter den verschiedensten Bedingungen wirken lassen. Dabei entsteht durchweg ein Öl, das sich in drei Fraktionen a. Kp. 85—100°, b. Kp. 100—160° und c. Kp. 160 bis 190° zerlegen liefs. Als Rückstand hinterblieb ein dickes *Öl*, das nicht näher untersucht wurde. Die beste Ausbeute lieferte eine dreistündige Einwirkung einer 20%ig. H_2SO_4 bei 200°, aus 10 g Pentaglykol wurden dabei erhalten: 0,4 g der niedrig sd., 4 g der Fraktion 160—190°, Kp. 180° und 3,5 g der hoch sd. Prodd. — Die *Substanz*, Kp. 180°, bildet eine farblose, lichtbrechende Fl. von nicht unangenehmem Geruch u. brennendem Geschmack, unl. in W., l. in A. u. Ä., mit Wasserdämpfen flüchtig. Aus der Elementaranalyse, der Molekulargewichtsbestimmung und aus dem Verhalten dieses Körpers folgt seine Konstitution zu $C_{10}H_{20}O_2$ = $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH_2—O—CH_2\\CH_2—O—CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$, und erklärt sich seine B. aus dem Zusammentritt von 2 Mol. Glykol unter Austritt von 2 Mol. W. Bei der Oxydation mit alkal. w. KMnO-Lsg. liefert dieses Oxyd *Dimethylmalonsäure*, $(CH_3)_2C(COOH)_2$, farblose glänzende Krystalle, F. 185°; gegen W., selbst beim 20stündigen Erhitzen auf 200°, gegen alkoh. NH_3, gegen Essigsäureanhydrid, sowie gegen Zinkalkyl ist das Oxyd sehr beständig, indem offenbar der in ihm enthaltene Achterring seiner Sprengung sehr grofsen Widerstand entgegensetzt. Einw. von verd. H_2SO_4 auf das Oxyd lieferte, ebenfalls in geringen Mengen, die niedrig sdd. Prodd., Kp. 85—100°, und die über 190° sdd. Substanzen; Einw. von Phosphorpentachlorid gab keine einheitlichen Prodd., während überschüssige rauchende HBr ein nicht rein zu erhaltendes, schwarzes dickes *Öl*, Kp_{25}. 90—130°, bildete, das mit überschüssigem W. das ursprüngliche Pentaglykol zurücklieferte und daher wohl der Formel $CH_2Br \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2Br$ entsprach.

Die bei der Einw. von H_2SO_4 auf Pentaglykol entstehenden niederigsdd. Prodd. erwiesen sich als ein Gemisch von *Methylisopropylketon*, $C_6H_{10}O$, Kp. 92—93°, das durch sein *Oxim*, Kp. 157—158°, sein Verhalten bei der Oxydation, durch die Jodoformrk. etc. identifiziert wurde, und von *Isovaleraldehyd*, Kp. 92°, zu dessen Erkennung das aus ihm bereitete isovaleriansaure Silbersalz, $C_5H_9O_2Ag$, lange glänzende Nadeln, diente. Die Trennung des Methylisopropylketons von dem Aldehyd gelang leicht, weil der Aldehyd sofort, das Keton aber nur schwer eine Natriumbisulfitverb. giebt. (Monatshefte f. Chemie **21**. 301—18. 17/5. [8/3.*] Chem. Lab. von LIEBEN. Univ. Wien.) ROTH.

V. Zunino, *Einwirkung von Kalilauge auf Epichlorhydrin in Gegenwart von Alkoholen.* II. Mitteilung. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **6**. II. 348; C. **98**. I. 237.) *Glycerindiisopropyläther*, $C_9H_{20}O_3$, geruchlose, schwach gelb gefärbte Fl., D^{15}. 0,917, Kp. 112—113°, entsteht in gleicher Weise, aber in geringerer Ausbeute wie der entsprechende n-Dipropyläther. *Tertiärer Dibutyläther*, $C_{11}H_{24}O_3$, aus Epichlorhydrin, KOH und Trimethylcarbinol, F. 28°, in der Wärme bereitet, stellt eine farblose, stechend riechende Fl., D^{15}. 0,921, Kp. 209—210°, dar. *Glycerindihexyläther*, $C_{15}H_{32}O_3$, aus dem Gärungshexylalkohol, Kp. 150°, dargestellt, bildet sich in fast theoretischer Ausbeute, wie meist bei Verwendung primärer AA. Schwach gelblich gefärbte Fl. von stechendem Geruch, D^{15}. 0,987, Kp. 180°. *Glycerindioktyläther*, $C_{19}H_{40}O_3$, schwach gelb gefärbte Fl. von stechendem Geruch, D^{15}. 0,990, Kp. 224°. *Glycerindibenzyläther*, $C_{17}H_{20}O_3$, schwach aromatisch riechende Fl., D^{15}. 0,918, Kp. 157—158°, entsteht, wenn man Epichlorhydrin mit KOH langsam erhitzt und dazu tropfenweise Benzylalkohol fügt. Unter anderen Bedingungen erhält man leicht Kaliumbenzoat und Toluol. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 309—11. Modena. Chem. Univ.-Lab.) ROTH.

L. Maquenne, *Partielle Synthese von l-Erythrit.* Vf. gelangte nach dem Verf. von WOHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 730; C. **93**. I. 881) von der l-Xylose zunächst zur Tetroaldose und weiter zu dem der l-Weinsäure entsprechenden l-Erythrit. — Durch Einw. einer konz., alkoh. Hydroxylaminlsg. auf fein gepulverte Xylose entstand das *Xyloseoxim*, eine in der Kälte zähflüssige, bei 100° halbflüssige, anscheinend nicht krystallisierbare Substanz, l. in jedem Verhältnis im W. u. sll. selbst in starkem A. Erhitzt man dieses Oxim mit dem fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid u. etwas Natriumacetat, so entsteht das *Acetylxylonnitril*, weifse oder leicht gelb gefärbte Blättchen, F. 81,5°, ll in A., wl. in k. W., schm. in sd. W. Beim Eindampfen einer Lsg. dieses Nitrils in der zwölffachen Menge Ammoniakfl. auf dem Wasserbade zur Sirupkonsistenz, geht es in das *l-Erythroseacetamid* über. Farblose, nicht zerfliefsliche Prismen, F. 166°, ll. in k. W., swl. in A., unl. in Ä.

Zur Darst. des l-Erythrits wird das Erythroseacetamid zunächst durch verd. H_2SO_4 hydrolysiert, die Fl. durch NaOH neutralisiert, im Vakuum konz. u. die so gewonnene Lsg. von *l-Erythrose* in schwach saurer Rk. mit Natriumamalgam behandelt, bis FEHLING'sche Lsg. nicht mehr reduziert wird. Nach Abscheidung der Sulfate durch A. wird der Erythrit aus der mit HCl gesättigten, alkoh. Lsg. durch Benzaldehyd gefällt, das Acetal wieder zers. u. der *l-Erythrit*, $C_4H_{10}O_4$, aus A. umkrystallisiert. Feine, glänzende Nadeln aus A. oder voluminöse, durchsichtige Prismen aus W., sll. in k. W., ll. in sd. A., F. 88°, $[\alpha]_D$ in 6%ig., wss. Lsg. = +4,3°, in 1,5%ig., alkoh. Lsg. = ca. —15°. Ausbeute 7—8% der Theorie. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1402—4. [21/5.*].) DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand, *Über die Oxydation von Erythrit durch das Sorbosebakterium. Bildung einer neuen Zuckerart: Erythrulose.* Kultiviert man das Sorbosebakterium in einer 4%igen Erythritlsg., so entsteht nach der Gleichung:

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2(OH) + O = H_2O + CH_2(OH)\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2(OH)$$

die *Erythrulose*, hellgelber Sirup, reduziert FEHLING'sche Lsg., lösl. in A. und A., verbindet sich mit Natriumdisulfit, die wss. Lsg. dreht rechts, das Drehungsvermögen wird nach dem Lösen schnell größer. Die Erythrulose ist unvergärbar, bildet mit Phenylhydrazin ein öliges, ll. Hydrazon. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht das *Phenylerythrulosazon*, $C_{16}H_{18}O_2N_4$, goldgelbe Nadeln, F. 174°, zl. in sd. Bzl., ll. in Aceton und A. — *p-Bromphenylerythrulosazon*, $C_{16}H_{16}O_2N_4Br_2$, F. 194—195°. — Bemerkenswert ist die Beständigkeit der Erythrulose gegen Bromwasser, es entsteht dabei keine Säure mit C_4. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1330—33. [14/5.*].) HESSE.

Gabriel Bertrand, *Über die Hydrierung der Erythrulose und die Darstellung eines neuen Erythrits: des Rechtserythrits.* Durch Reduktion der Erythrulose (vorst. Ref.) müssen zwei stereoisomere Erythrite erhalten werden: Der bekannte inaktive u. ein unbekannter aktiver Erythrit. Man l. 50 g Erythrulose in 200 ccm W. und fügt in Mengen von je 50 g die fünfundzwanzigfache Menge 2½%igen Na-Amalgams hinzu, indem vor jedem neuen Zusatz die zur Neutralisation theoretisch nötige Menge H_2SO_4 zugesetzt wird (5 ccm eines Gemisches von 85 g H_2O und 60 g H_2SO_4). Die Reaktionstemperatur wird durch Wasserkühlung auf 30° gehalten. Nach 1 Stde. ist die Reduktion beendigt, die Lsg. wird genau neutral gemacht, das Na-Sulfat mit A. ausgefällt und die alkoh. Lsg. im Vakuum eingedampft. Der zurückbleibende Sirup ist ein Gemenge der beiden Erythrite, aus welchem durch Impfen mit einem Krystall des gewöhnlichen Erythrits dieser sich krystallinisch ausscheidet, F. 120°, unzers. im Vakuum destillierbar. — Der zweite, leichter l. Erythrit wird durch Behandeln mit H_2SO_4 u. Benzaldehyd in Form des Acetals isoliert. Der daraus gewonnene *Rechtserythrit*, $C_4H_{10}O_4$, krystallisiert aus A. in feinen, rhomboëdrischen Nadeln, F. 88—89°, $[\alpha]_D = -4°46'$, sll. in sd. A. Da der von MAQUENNE (S. 32) dargestellte Erythrit nur der Linksreihe angehören kann, so ist der neue Erythrit der optisch entgegengesetzte. Die aus Erythrit bei Einw. des Sorbosebakteriums (l. c.) entstehende Erythrulose ist also die Rechtsverb. Den betreffenden Verbb. kommen die Formeln:

$CH_2\cdot OH$	$CH_2\cdot OH$	$CH_2\cdot OH$
$H\cdot C\cdot OH$	$H\cdot C\cdot OH$	$H\cdot C\cdot OH$
$H\cdot C\cdot OH$	CO	$HO\cdot C\cdot H$
$CH_2\cdot OH$	$CH_2\cdot OH$	$CH_2\cdot OH$
i-Erythrit	*d-Erythrulose*	*d-Erythrit*

m. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1472—75. [28/5.*] Sorbonne. Lab. v. HALLER.) HESSE.

V. Grignard, *Über einige neue metallorganische Verbindungen des Magnesiums und deren Anwendung zur Synthese von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen.* Bei Einw. von CH_3J auf Magnesiumpulver in Ggw. von wasserfreiem Ä. bildet sich unter sehr lebhafter Rk. eine metallorganische Verb. Das Mg löst sich allmählich auf, und man erhält schließlich eine klare Fl., welche beim Verdampfen des Ä. eine graue, krystallinische, kygroskopische M. zurückläßt. Setzt man zu der äther. Lsg., welche auf 1 Atom Mg 1 Mol. CH_3J enthält, 1 Mol. eines Aldehyds oder Ketons, so erfolgt unter sehr lebhafter Rk. die B. einer metallorganischen Verb., welche beim Zersetzen mit angesäuertem W. mit einer Ausbeute von ca. 70% den entsprechenden sekundären oder tertiären Alkohol liefert. Die Rk. erfolgt nach folgenden Gleichungen:

1. $CH_3J + Mg = CH_3MgJ$. 2. $CH_3MgJ + RCHO = R\cdot CH(CH_3)OMgJ$.
3. $R\cdot CH(CH_3)OMgJ + H_2O = R\cdot CH(OH)\cdot CH_3 + MgJOH$.

Die Brom- und Jodverbb. der gesättigten und ungesättigten Alkyle, desgleichen Benzylbromid geben die entsprechenden Alkohole in gleicher Weise.

Vf. stellte in dieser Weise folgende Alkohole dar: *Phenylisobutylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) : C_4H_9$, aus Benzaldehyd, Isobutylbromid u. Mg, farblose, schwach riechende Fl., Kp_9. 122°. — *Dimethylphenylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, aus Acetophenon, Mg und CH_3J, angenehm riechende, farblose Fl., Kp_{10}. 93—95°. — *Dimethylbenzylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, aus Aceton, Benzylbromid u. Mg, schwach riechende, farblose Fl., Kp_{10}. 103—105°. — Bei Anwendung ungesättigter Aldehyde u. Ketone, bei welchen die Doppelbindung der CO-Gruppe benachbart ist, ist der entstehende A. manchmal unbeständig. Er spaltet dann beim Destillieren H_2O ab, und es entsteht ein ungesättigter KW-stoff. So wird bei Einw. von Mesityloxyd auf Magnesiummethyljodid das *Dimethyl-2,4-pentadien-2,4*, $CH_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot C(CH_3) : CH_2$, Kp_{750}. 92—93°, erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1322—24. [14/5.*].) Hesse.

William Jackson Pope und **Stanley John Peachey**, *Die Racemisierung der optisch aktiven Zinnverbindungen. d-Methyläthylpropylzinn-d-bromcamphersulfonat.* Die Vff. haben gezeigt (Proceedings Chem. Soc. **16**. 42; C. **1900**. I. 654), dafs die wss. Lsg., die durch Behandeln von äufserlich kompensiertem Methyläthyl-n-propylzinnjodid mit wss. Silber-δ-camphersulfonat erhalten wird, nur d-Methyläthylpropylzinn-δ-camphersulfonat beim Eindampfen zur Trocknis liefert. Sie erklärten dies Verhalten aus einer fortschreitenden Racemisierung der linksdrehenden Gruppe $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)Sn$— bei der Krystallisation des wl. Salzes der rechtsdrehenden Gruppe. Da dieser erste bestimmte Fall dieser Art eine grofse Wichtigkeit für die Raumkonfiguration der vierwertigen Schwefelverbb. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 12; C. **1900**. I. 537) und für die Darst. solcher Verbb. hat, die ihre optische Aktivität dem asymmetrischen Stickstoffatom (J. Chem. Soc. London **75**. 1127; C. **1900**. I. 179) verdanken, soll derselbe weiter erforscht werden.

Behandelt man äufserlich kompensiertes Methyläthyl-n-propylzinnjodid mit Silber-d-α-bromcamphersulfonat in w. wss. Lsg. u. verdampft die filtrierte Fl., so scheidet sich *d-Methyläthylpropylzinn-δ-bromcamphersulfonat*, $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)Sn(C_{10}H_{14}Br \cdot OSO_3)$, in farblosen Platten aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 194—197° nach vorherigem Erweichen schmelzen. Aus der Mutterlauge scheiden sich beim Eindampfen weitere Mengen desselben Salzes ab, doch konnte keine Spur der linksdrehenden Base erhalten werden. Das Verhalten des d-Camphersulfonats und d-Bromcamphersulfonats ist also gleich, indem die gesamte Menge der linksdrehenden Base $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)SnOH$ in sein rechtsdrehendes Isomeres verwandelt wird. In verd. wss. Lsg. hat das Bromcamphersulfonat die molekulare Drehung +318°, welche, wenn man Walden's Wert $[M]_D$ = +270° für die Bromcamphersulfosäure annimmt, $[M]_D$ = +48° für die Base ergiebt. Der früher aus dem d-Camphersulfonat erhaltene Wert $[M]_D$ = +45° wird dadurch bestätigt. Zu einem Beweis für die Annahme einer progressiven Racemisierung führt Folgendes: Wenn die intramolekulare Beweglichkeit der Base $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)SnOH$ so ist, dafs die Racemisierung die völlige Umwandlung der äufserlich kompensierten Base in die rechtsdrehende Modifikation bewirken kann, so sollte unter günstigen Umständen auch das Umgekehrte eintreten können. Eine 1%ige wss. Lsg. des krystallinischen d-Bromcamphersulfonats wurde in der Kälte hergestellt u. die molekulare Drehung des gel. Salzes zu +318° gefunden. Die Lsg. wurde dann in ein Rohr eingeschmolzen und zwei Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die molekulare Rotation nur zu +273° gefunden. Da die molekulare Drehung der S. +270° ist, so mufs die Base völlig racemisiert sein. Die Lsg. wurde dann zur Trocknis eingedampft und der Rückstand nach dem Erkalten auf das ursprüngliche Volum der Lsg. in k. W. gel. Die molekulare Drehung des Salzes in der Lsg. war wieder auf +315° gestiegen u.

dies Experiment wurde mehrfach wiederholt. Aufserdem bewirkte die Addition von Jodkaliumlsg. zu den wss. Lagg. des d-Methyläthylpropylzinn-d-bromcampher-sulfonats vor u. nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade die Abscheidung von rechtsdrehendem Methyläthylpropylzinnjodid einmal, von inaktivem das andere Mal. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 116—17. 24/5.) POSNER.

Oechsner de Coninck und **Servant**, *Über den spezifischen Unterschied zwischen Ketonen und Aldehyden in experimenteller Hinsicht.* Vff. prüfen das Verhalten von Aceton, Aceto- und Benzophenon, sowie von Acetaldehyd bei der Einw. von O und Luft in der Kälte und definieren den Unterschied zwischen Ketonen und Aldehyden daraufhin, wie folgt: 1. Ketone oxydieren sich nicht in der Kälte; 2. Aldehyde oxydieren sich unter denselben äufseren Bedingungen merklich zu Säuren. (Bull. Acad. roy. Belgique **1900**. 313—16. Nr. 4. Univ. Montpellier.) RUFF.

A. Pinner, *Über Verbindungen von Bromal mit Formaldehyd.* Zu seinen Verss. über die B. cyklischer Acetale durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf Lagg. von Chloralhydrat in Formaldehyd (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1926; C. **98**. II. 759) trägt der Vf. nach, dafs die l. c. vermutungsweise als *Dichloralmethylenglykolat*, $C_5H_8O_4Cl_6$, aufgefafste Verb. sich als unreines Hexachlordimethyltetroxan erwiesen hat. — Im allgemeinen erfolgt die B. der Trichloracetale aus Chloral u. einwertigen Alkoholen nur sehr schwierig; die entstehenden Acetale sind gegen k. Alkali beständig. — Als ein Gemisch von *Bromalhydrat*, $CBr_3 \cdot CH(OH)_2$, mit der Hälfte seines Gew. 40%iger Formaldehydlsg. und der 3-fachen Menge konz. Schwefelsäure mehrere Wochen stehen blieb, bildete sich in schlechter Ausbeute ein durch A. trennbares Gemenge von *Hexabromdimethyltetroxan* (I., glänzende, swl. Prismen, die erst weit

I. $CBr_3 \cdot CH<^{O \cdot CH_2 \cdot O}_{O \cdot CH_2 \cdot O}>CH \cdot CBr_3$ II. $CBr_3 \cdot CH<^{O \cdot CH_2 \cdot O}_{\quad O \quad}>CH \cdot CBr_3$

oberhalb 250° schm.) und *Hexabromdimethyltrioxin* (II., zll.; F. 212—213° unter Aufschäumen). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1432—33. 28/5. [8/5.] Berlin.) STELZNER.

Georges Leser, *Über die cyklischen β-Diketone.* Die beiden ersten cyklischen β-Diketone mit einer CO-Gruppe im Kern sind von A. VON BAEYER dargestellt worden. Das dritte β-Diketon von der Formel I. hat Vf. durch Isomerisation von Acetylmethylheptenon gewonnen (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 546; C. **99**. II. 184). Die drei Diketone haben einige gemeinschaftlichen Eigenschaften. Das vom Vf. dargestellte Diketon wird bei Einw. von Alkalien nur zum Teil hydrolysiert. Es tritt infolge der Abspaltung von $CH_3 \cdot CO$ als Essigsäure die B. von gem-Dimethylcyklohexanon ein. Aufserdem bildet das neue Diketon kein Cu-Salz.

Zur Darst. von weiteren β-Diketonen hat Vf. die CLAISEN'sche Rk. angewandt und zunächst aus dem Methylcyklohexanon, welches nach dem Verf. von WALLACH leicht zugänglich ist, das *Acetylmethylcyklohexanon* in folgender Weise gewonnen. 30 g Methylcyklohexanon und 90 g alkoholfreier Essigäther wurden mit 6 g Na versetzt und die eintretende lebhafte Rk. durch Kühlen mit k. W. gemäfsigt. Nach dem Verschwinden des Na wurde Eiswasser zugefügt u. nach Entfernen der oberen Schicht, welche aus Essigäther und Polymerisationsprodd. besteht, mit einer w. Cu-Acetatlsg. gefällt. Das Cu-Salz wird nach dem Umkrystallisieren aus A. mit verd. H_2SO_4 in Ggw. von Ä. zers. Durch Verdampfen des Ä. wird das Acetylmethylcyklohexanon, $C_9H_{14}O_2$, in einer Ausbeute von 25—30% vom Gewicht des angewandten Cyklohexanons erhalten, farbloses, wenig charakteristisch riechendes Öl, Kp_{14}. 122°, D^{18}. 1,030, l. in k. Alkalien, wird mit Eisenchlorid rot gefärbt. Giebt eine Disulfitverb. — *Acetylmethylcyklohexanondioxim*, $C_9H_{16}O_2N_2$, F. 171—172°.

Beim Behandeln von 12 g Acetylmethylcyklohexanon mit 12 g KOH (gel. in 150 ccm W.) entstehen 3,5 g Metylcyklohexanon u. 6,5 g einer *Ketonsäure*, $C_9H_{16}O_3$, Kp_3. 172—174°. Bei Anwendung von alkoh. KOH entsteht weniger Keton u. mehr Ketonsäure. — Das Semicarbazon dieser Ketonsäure von der Formel $C_{10}H_{19}O_3N_3$ hat F. 141—142°. — Bei der Oxydation der Ketonsäure mit Hypobromit entsteht β-Methylpimelinsäure (vergleiche EINHORN und EHRET (LIEBIG's Ann. **295**. 180; C. **97**. II. 693), welche allerdings nicht zur Krystallisation zu bringen war. Der Diäthylester hatte Kp_{20}. 158—159°. Ob dem neuen Diketon die Formel II. oder III.

I. $(CH_3)_2C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$

II. $CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO$

III. $CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO$

zukommt, denen dann die Formel $CH_3\cdot CO\cdot CH_2CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ für die Ketonsäure $C_9H_{16}O_3$ entsprechen würden, muſs erst durch weitere Unterss. entschieden werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 370—74. 20/5.) HESSE.

J. v. Braun und **F. Stechele**, *Zur Kenntnis des Allylacetons*. Zur Reindarstellung des durch Verseifen des Allylacetessigesters (CONRAD, LIEBIG's Ann. **192**. 153) erhaltenen *Allylacetons*, $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, sowie zum Nachweise desselben eignet sich das *Semicarbazon*, F. 100—102°; das daraus regenerierte Keton hat Kp. 129,5° u. D. 0,8430. NaBrO wirkt auf das Keton unter B. von $CHBr_3$ u. wahrscheinlich Allylessigsäure ein; bei der Oxydation mit 1%ig. $KMnO_4$-Lsg. entsteht Lävulinsäure. Schwach wirkende saure oder alkal. Reagenzien verändern oder lagern das Allylaceton nicht um, energisch wirkende zersetzen es weitgehend; auch durch Anlagerung von HBr, der weder gasförmig, noch in essigsaurer Lsg. aufgenommen wird, oder Abspaltung von HBr aus Brombutylmethylketon, $CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, (aus Trimethylenbromid und Natracetessigester) gelingt die Überführung in cyklisches Hexanon nicht.

Das Oxim des Allylacetons läſst sich in absolut-alkoh. Lsg. durch Na zum *Butylallylmethylcarbinamin*, $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)NH_2$, reduzieren (bei Anwendung von Amylalkohol entsteht auch die vollkommen gesättigte Base $C_6H_{13}NH_2$), dessen Dibromid durch Abspaltung von HBr eine vom Ausgangsmaterial verschiedene, vielleicht der Pyridin- oder Pyrrolidinreihe angehörende Base liefert. Verreibt man Allylacetoxim mit P_2O_5, so erhält man das Phosphat einer Base, die die charakteristische Fichtenspanrk. der Pyrrolkörper zeigt.

Läſst man auf ein Gemisch gleicher Moleküle Allylaceton und Bromessigester Zink bei Wasserbadtemperatur einwirken, so bildet sich der Äthylester der *Methyl-3-oxy-3-hepten-6-säure-1*, $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2(OH)C(CH_3)CH_2\cdot COOC_2H_5$, wasserhelle Fl., Kp_{20}. 123—125°, der beim Verseifen die flüssige S. selbst, Kp_{25}. 175°, liefert. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Na-Acetat (5—6 Stdn.) spaltet sie H_2O, in geringem Maſse auch CO_2 ab; die entstehende zweifach ungesättigte S. ist ebenfalls flüssig, Kp_{18}. 138—140°, D_{19}. 0,9712, n_D 1,4604; sie liefert ein öliges Tetrabromid u. wird durch $KMnO_4$ zu Lävulinsäure oxydiert, ihr kommt also die Formel einer *Methyl-3-heptadiën-2,6-säure-1*, $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$, zu. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1472—77. 28/5. [17/5.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

H. J. Taverne, *Über den Methyläther, das Amid und die Löslichkeit des Silbersalzes der Rechtsvaleriansäure*. Vf. untersuchte vorstehende Verbb. in der Erwartung, bei deren Darst. linksdrehende oder inaktive Derivate zu erhalten, fand

dieselben aber rechtsdrehend. Die nötige d-Valeriansäure gewann er aus Convolvulin. — *d-Valeriansäuremethyläther*. Kp_{760}. 115°. D^{15}. 0,8931 $[\alpha]_D^{16} = +16° 13'$. Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

d-Valeriansäureamid. Aus dem Äther durch Erhitzen mit Ammoniak. Krystalle l. in W., mehr in A. u. Chlf., wl. in PAe. u. Bzl. F. 111°. $[\alpha]_D = +18° 19'$. — Vf. hat die Löslichkeit des Silbersalzes der d-Valeriansäure neu bestimmt und mit den von MARKWALD gegebenen Daten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1094; C. **99**. I. 1156) übereinstimmend gefunden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 107—10. Mai. Univ.-Lab. Leiden.) RUFF.

R. Lespieau, *Über die γ-Chlorcrotonsäure*. Das durch die Einw. von HCN auf Epichlorhydrin entstehende Nitril und der bei der Verseifung des letzteren in Ggw. von A. entstehende Ester (C. r. d. l'Acad des sciences **127**. 965; C. **99**. I. 179) verlieren, wenn sie vorsichtig mit P_2O_5 zusammengebracht und sodann der Dest. im Vakuum unterworfen werden, ein Mol. H_2O und gehen in das Nitril und den Ester der γ-Chlorcrotonsäure über. — *γ-Chlorcrotonsäurenitril*, $CH_2Cl \cdot CH : CH \cdot CN$, farblose Fl., die auf der Haut lebhaften, anhaltenden Juckreiz und selbst Blasen hervorruft, Kp_{15}. 73—73,5°, D^0. 1,495. — *γ-Chlorcrotonsäureäthylester*, $CH_2Cl \cdot CH : CH \cdot CO_2C_2H_5$, Fl., Kp_{750}. 191—193°. — *γ-Chlorcrotonsäure*, $CH_2Cl \cdot CH : CH \cdot COOH$, entsteht durch Einw. von 30%ig., wss. Kalilauge auf den Ester in Ggw. von A. unterhalb 20°, feste, weiße, stark riechende M., F. 76,5—77,5° destilliert im Vakuum unzers., ll. in Ä. und Essigsäure. Bei der gewöhnlichen Verseifung des Esters mit Kalilauge wird das Cl abgespalten u. bei der Verseifung mit HCl Dichlorbutansäure, $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot COOH$, F. 45—50° gebildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1410—11. [21/5.*].) DÜSTERBEHN.

A. Kasanski, *Über die Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Ricinolsäure und ihr Acetylderivat*. Bei andauernder Einw. von HBr auf Ricinolsäure erhält man der Hauptmenge nach Dibromstearinsäure, jedoch nicht in reiner Form. Wird dieses Prod. in alkoh. Lsg. mit Zink u. Salzsäure reduziert, so erhält man *Stearinsäure*, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren aus PAe., A. und Ä. den F. 69 bis 71° zeigt. Auf Grund dieses Vers. und theoretischer Überlegungen kommt der Vf. zum Schluß, daß die Ricinolsäureformel von A. G. GOLDSOBEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3121; C. **95**. I. 18) derjenigen von F. KRAFFT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2734; C. **88**. 1346) vorzuziehen ist. Um nur eine Anlagerung von HBr an die Ricinolsäure ohne gleichzeitige Einw. desselben auf die Hydroxylgruppe der S. zu erzielen, benutzt Vf. das Acetylderivat der Ricinolsäure als Ausgangsmaterial, wobei er mit einer Lsg. von HBr in Eg. arbeitet. Das erhaltene *Produkt* $C_{18}H_{34}BrO_2 \cdot OC_2H_3O$ giebt bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure, nachheriger Behandlung mit KOH u. Zers. des Kaliumsalzes mit HCl eine *Oxystearinsäure* vom F. 81—82°; Erstarrungstemperatur 78,5—78°. Diese S. unterscheidet sich von den Oxystearinsäuren anderer Provenienz sowohl durch ihre größere Löslichkeit in A. und Ä. — 100 Tle. A. enthalten 13,24 Tle. der S. —, als auch durch ihren charakteristischen F. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 149—55. 17/5. Kasan. Univ.-Lab.) LUTZ.

Fr. Fichter und **Camille Dreyfus**, *Über das Verhalten zweibasischer β-Oxysäuren beim Kochen mit Natronlauge*. Vff. beobachteten bei der Verseifung von β-Oxyglutarsäureester mit Kaliumhydroxyd die B. eines Gemisches von β-Oxyglutarsäure mit *Glutakonsäure* und stellten fest, daß eine Abspaltung von W. aus zweibasischen β-Oxysäuren beim Kochen mit Natronlauge ganz allgemein stattfindet, wie dies FITTIG bereits für die einbasischen Oxysäuren festgestellt hat. — So erhielten Vff. aus 10 g Äpfelsäure 6 g Fumarsäure, aus Isobutylparakonsäure, Isobutylitakonsäure, $COOH—C \cdot (=CHR)\ CH_2COOH$, aus Phenylparakonsäure. Phenylitakonsäure

neben einer *neuen Säure* $C_{11}H_{10}O_4$, F. 168°, wl. in Ä., l. in W., unl. in Bzl., welche der Analyse ihre Silbersalzes $AgC_{11}H_9O_4$ zufolge eine einbasische Laktonsäure ist — jedenfalls identisch mit FITTIG's Phenylisoparakonsäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1294; C. **1900**. I. 1290). Die Capro-δ-lakton-γ-carbonsäure lieferte in mäfsiger Ausbeute α-Äthylidenglutarsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1452—55. 28/5. [15/5.] Basel.) RUFF.

Jocelyn Field Thorpe, *Die Konstitution des Natriumcyanessigsäureesters und Methylnatriumcyanessigsäureesters.* Vf. führt aus, dafs die Rkk. des Natriumcyanessigsäureäthylesters und des Methylnatriumcyanessigsäureesters am besten durch die Formeln $CN\cdot CH:C(ONa)OC_2H_5$ und $CN\cdot C(CH_3):C<^{ONa}_{OC_2H_5}$ beziehungsweise ausgedrückt werden. Wenn Natriumcyanessigsäureester in W. aufgel. wird, so ist die Lsg. nicht alkal., und beim Verdampfen im Vakuum hinterbleibt cyanessigsaures Natrium. Diese Rk. wird folgendermafsen dargestellt:

$$CN\cdot CH:C<^{ONa}_{OC_2H_5} + H_2O = CN\cdot CH_2\cdot C<^{ONa}_{OH}<^{}_{OC_2H_5} =$$
$$CN\cdot CH_2\cdot COONa + C_2H_5OH.$$

Die B. von sauren Äthylestern, die oft bei der Kondensation von Cyanessigsäureester mit ungesättigten Äthylestern beobachtet wird, kann so erklärt werden, da die Natriumverb. des Kondensationsprod. bei der Behandlung mit W. auf ähnliche Weise das korrespondierende Natriumäthylsalz liefern würde. Die sauren Äthylsalze verlieren bei der Dest. Kohlendioxyd und gehen in die entsprechenden Nitrile über. Eine Anzahl solcher Kondensationen wird beschrieben, u. es werden die Bedingungen gegeben, unter denen die Maximalmenge des sauren Äthylesters entsteht. Es wird gezeigt, dafs Verlängerung der Erhitzungszeit die Quantität des neutralen Äthylesters auf Kosten des sauren Äthylesters vermehrt. Dies wird durch die Annahme erklärt, dafs der erste Schritt die Addition eines Alkoholmoleküls an die ungesättigte Natriumverb. ist. *Methylnatriumcyanessigsäureäthylester* verhält sich ebenso wie Natriumcyanessigester, aber seine Löslichkeit und zerfliefsliche Natur machen seine Reinigung schwierig. Er kondensiert sich mit ungesättigten Äthylestern unter B. von sauren Äthylestern, deren Ausbeute jedoch nie mehr als 17% der theoretischen Menge beträgt. Die Gleichung:

$$CN\cdot CHNa\cdot COOC_2H_5 + CH_2:C(CH_3)COOC_2H_5 =$$
$$CNCH(COOC_2H_5)CH_2\cdot CNa(CH_3)COOC_2H_5,$$

die gewöhnlich für Rkk. dieser Art angenommen wird, ist falsch, weil der beim Behandeln des Reaktionsprod. mit Jodmethyl erhaltene Äthylester bei der Hydrolyse die symmetrische α-α'-Dimethylglutarsäure und nicht die unsymmetrische α-α-Dimethylglutarsäure liefert. Kleine Quantitäten derselben cis- und trans-SS., wie sie aus Cyanessigester und Methylcyanessigester entstehen, können auf folgende Weise isoliert werden: Der Cyanäthylester wird durch Behandeln mit methylalkoh. Kalilauge in die Cyansäure übergeführt, welche dann mit konz. Salzsäure so lange gekocht wird, als Kohlendioxyd entweicht. Die cis- und trans-Amide, die als intermediäre Prodd. gebildet werden, werden umgewandelt, ersteres in das Imid, letzteres in die S. Das Imid ist unl. in verd. Sodalsg. und kann so von der trans-S. getrennt werden. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 113—14. 24/5.) POSNER.

Jocelyn Field Thorpe u. **W. J. Young**, *Die α-α,β-β-Tetramethylglutarsäuren. Natriumcyanessigsäureäthylester*, $CN\cdot CH:C(ONa)OC_2H_5$, scheidet sich aus absolutem A. in glänzenden Platten ab; mit W. giebt er (siehe vorstehendes Ref.) cyanessig-

saures Natrium; mit einer eiskalten Lsg. von Jod in Ä. reagiert er unter B. von *Jodcyanessigsäureäthylester*, $CN \cdot CHJ \cdot COOC_2H_5$, einem braunen Öl, das sich bei der Dest. unter vermindertem Druck zers.; es bildet sich ein intermediäres Additionsprodukt, welches mit unverändertem Natriumcyanessigester bei höherer Temperatur unter B. von *Dicyanbernsteinsäureester* reagiert:

$$CN \cdot CH : C\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\end{matrix} + CN \cdot CHJ \cdot C\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}CN \cdot CH \cdot COOC_2H_5\\CN \cdot CH \cdot COOC_2H_5\end{matrix} + 2\,NaJ.$$

Dicyanbernsteinsäureester krystallisiert aus verd. A. in glänzenden Platten vom F. 120°. Mit Brom in CS_2-Lsg. entsteht nur *Bromcyanessigsäureäthylester*, $CN \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$, ein bräunliches Öl, das sich bei der Dest. unter vermindertem Druck zersetzt.

Methylnatriumcyanessigsäureäthylester, $CN \cdot C(CH_3) : C\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\end{matrix}$, wird bei Zugabe von alkoh. Natriumäthylat zu Methylcyanessigester nicht gefällt, wird aber durch ein gleiches Volum von trockenem Ä. als gelatinöser Nd. erhalten. Er verbindet sich mit Jod unter B. von *Methyljodcyanessigsäureäthylester*, $CN \cdot C(CH_3)J \cdot COOC_2H_5$, einem braunen Öl, das sich bei der Dest. unter vermindertem Druck zers. Er kondensiert sich mit Dimethylakrylsäureester u. bildet das saure Salz $COOH \cdot CH(CN) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Dieses verliert bei der Dest. CO_2 u. giebt *α-Methyl-β-β-dimethyl-γ-cyanbuttersäureäthylester*, $CN \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, ein bewegliches Öl vom Kp. 224°, das bei der Hydrolyse *α-β-β*-Trimethylglutarsäure vom F. 87° liefert. Die Darst. von *α-Cyan-α-α,β-β-tetramethylglutarsäureester* (Kp. 174 bis 176°) und seine Umwandlung in *Tetramethylglutarimid* (F. 108°) und in *Trans-α-β-β-α'-tetramethylglutarsäure* (F. 98°) sind schon beschrieben. Das Imid wird durch zweistündiges Erhitzen mit 50%ig. Schwefelsäure in die *Cis-Säure* vom F. 140° umgewandelt, und diese liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid ihr *Anhydrid*, eine Fl. vom Kp_{20}. 155—160°. Die cis-S. wird teilweise in die trans-S. umgewandelt, wenn sie mit starker Salzsäure im Rohr erhitzt wird. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 114—15. 24/5.) POSNER.

F. H. Howles, J. F. Thorpe und **W. Udall**, *β-Isopropylglutarsäure und die cis- und trans-Methylisopropylglutarsäuren*. Die Hauptthatsachen über *β*-Isopropylglutarsäure sind schon mitgeteilt worden (Proceedings Chem. Soc. **15**. 103; C. **99**. I. 1157). Bei der Einw. von Jodmethyl auf die Natriumverb. des Prod., das bei der Kondensation von Natriumcyanessigsäureester mit *β*-Isopropylakrylsäureester entsteht, erhält man *α-Cyan-α-methyl-β-isopropylglutarsäureäthylester* als ein dickes Öl vom Kp_{25}. 180—183°. Dasselbe liefert bei der Hydrolyse mit methylalkoh. Kalilauge das entsprechende Kaliumsalz, aus dessen angesäuerter wss. Lsg. die feste Cyan-S. erhalten werden kann. Diese geht beim Kochen mit konz. Salzsäure über in ein Gemisch des Imids u. der trans-Säure. *α-Methyl-β-isopropylglutarimid* krystallisiert aus W. in farblosen Nadeln v. F. 114—115°. *Trans-α-methyl-β-isopropylglutarsäure* wird aus W. in mikroskopischen Krystallen vom F. 102° erhalten und wandelt sich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr in das Anhydrid der cis-Modifikation um. Die *cis-Säure* entsteht aus dem Imid beim Erhitzen mit 50%ig. Schwefelsäure und krystallisiert aus W. in glänzenden Platten vom F. 137°. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid entsteht daraus das Anhydrid, das aus PAe. in Prismen vom F. 44° krystallisiert.

Natriumcyanessigester kondensiert sich mit *α*-Methylakrylsäureester unter B. des sauren Äthylesters, $COOH \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, der bei der Dest. *α-Methyl-γ-cyanbuttersäureäthylester* liefert, eine bewegliche Fl. vom Kp. 205°, die bei der Hydrolyse *α*-Methylglutarsäure giebt. Nach einer der oben beschriebenen ähn-

lichen Methode wurden *α-Cyan-α-α'-dimethylglutarsäureäthylester* (Kp. 181—183°), das Kaliumsalz der Cyansäure, die *Cyandimethylglutarsäure* selbst und die *Cis-* und *Trans-α-α'-dimethylglutarsäuren* dargestellt. Auch *β-Methyl-γ-cyanbuttersäureäthylester* und *β-Methylglutarsäure* wurden auf ähnliche Weise erhalten. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 115—16. 24/5.) POSNER.

Juvenal Derôme. *Einwirkung von Chlorcyan auf Acetondicarbonsäureäthylester.* Die Acetondicarbonsäureester bilden nach PECHMANN (LIEBIG's Ann. **261**. 167; C. **91**. I. 528) ein geeignetes Material zu einer Reihe von Substitutionsrkk. Behandelt man das durch Einw. von Na-Äthylat entstehende Na-Salz des Acetondicarbonsäureäthylesters mit CNCl, so bildet sich unter Regenerierung der einen Hälfte des Esters der *Cyanacetondicarbonsäureäthylester* in Form des Na-Salzes. Durch Zers. mit verd. H_2SO_4 erhält man den freien Ester $CO_2C_2H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, farblose durchsichtige Krystalle, F. 43—44°, swl. in W., wl. in Lg., l. in Eg. u. CS_2, ll. in Ä., Chlf., Bzl. Der Ester bildet bei Einw. von Metallsalzlsgg. auf das Na-Salz Metallverbb., von denen das Ag-Salz, $C_{10}H_{12}O_5NAg$ weifse, am Licht sich schwärzende Krystalle, das Cu-Salz, $(C_{10}H_{12}O_5N)_2Cu$, grüne, kleine Krystalle, l. in Chlf., und das Ba-Salz, $(C_{10}H_{12}O_5N)_2Ba$, l. in W., dargestellt wurden. — Bei Einw. von C_2H_5J auf das Na-Salz des Esters wurde der *Äthylcyanacetondicarbonsäureäthylester*, $C_{16}H_{23}O_5N(C_2H_5)$, $= CO_2C_2H_5 \cdot C(CN)(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ oder $CO_2C_2H_5 \cdot C(CN) : CO(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, weifse Krystalle, F. 55°, wl. in W., ll. in Chlf., Bzl. erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1475—78. [28/5.] Sorbonne. Lab. v. HALLER.) HESSE.

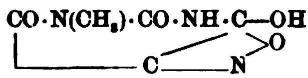
A. Gordon Salamon und **Ernest N. Goldie**, *Die Fabrikation von Karamel.* Ein guter Karamel enthalte nicht mehr als 0,8% mineralische Bestandteile, zeige in 0,1%iger Lsg. eine Intensität der Farbe, die etwa 18 Skalenteilen in LOVIBOND's Tintometer entspricht, und besitze im allgemeinen kein höheres Reduktionsvermögen, als 33,8% Dextrose verlangen. Er soll sich in verd. A., schwacher Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure klar lösen und pale ale nicht trüben. Vff. besprechen im weiteren die verschiedenen üblichen Fabrikationsmethoden, sowie eine Anzahl eigener Verss., die bezweckten, das Produkt zu verbessern. Nach letzteren ist die Farbeintensität bei den in absolutem A. unlöslichen Bestandteilen des Karamels am gröfsten, während sich zwischen Färbe- u. Reduktionsvermögen keine feste Beziehung auffinden liefs. Als mineralische Zusätze bei der Fabrikation empfehlen sich Ammoniumsalze, besonders das Tartrat und Acetat. Zum Schluſs geben Vff. eine Tabelle, die annäherungsweise die Maximalmengen mineralischer Substanz ergiebt, die schadlos 100 Pfund Glucose zur Erzielung guten Karamels zugesetzt werden können. Ein Zusatz von Alkali zum fertigen Prod. erhöht bis zu einem gewissen Grad dessen Färbevermögen. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 301—7. April. [2/4.] London.) RUFF.

Julius Stieglitz und **R. H. McKee**, *Über Methylisoharnstoff.* (Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 807; C. **1900**. I. 848.) Das Chlorhydrat des Methylisoharnstoffs erhält man in fast quantitativer Ausbeute, wenn man 10,5 g wasserfreies Cyanamid in 200 g Methylalkohol löst, 8,7 g trockenes HCl-Gas einleitet, nach zweitägigem Stehen der Lsg. die Hauptmenge des A. bei 40° unter niederem Druck abdestilliert und dann im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali eindunsten läfst. — Zur Gewinnung des freien *Methylisoharnstoffs*, $NH_2 \cdot C(OCH_3) : NH$, vermischt man 3,2 g Chlorhydrat mit ½ ccm W. und 20 ccm alkoholfreiem Ä., kühlt auf —10° ab und trägt einen grofsen Überschufs gepulverten Ätzkalis in kleinen Portionen ein; der Ä. wird abgegossen, das Ungelöste 2—3-mal mit Ä. ausgezogen, die vereinigten äth. Extrakte mit Na_2SO_4 getrocknet und dann der gröfste Teil des Ä. abdestilliert; aus der konz. Lsg. krystallisiert der Methylisoharnstoff aus, welcher unter

Kühlung abfiltriert u. im Exsikkator auf Thontellern rasch getrocknet wird. Weifse, krystallinische, halbdurchscheinende M.; F. 44—45°; Kp_9. 82°; sehr starke Base. — *Äthylisoharnstoff*, $NH_2 \cdot C(OC_2H_5):NH$. F. 42°; Kp_{16}. 95—96°. — Durch Erhitzen mit wss. Salzsäure im Rohr auf 100° werden die Isoharnstoffäther nur langsam unter Entw. von Alkylchloriden zers.; die Vff. sind deshalb der Ansicht, dafs durch dieses Verhalten eine einfache Erklärung der Beobachtungen von GABRIEL und STELZNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2937; C. **96**. I. 95), sowie von MENNE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 658; C. **1900**. I. 804) bei der *Darst. von cyklischen Pseudoharnstoffen aus Allylharnstoffen und Salzsäure* gegeben wird. Die Reaktion

ist eine umkehrbare und gestattet deshalb in einzelnen Fällen die Isolierung der chlorhaltigen Zwischenprodd. — Auch bei der *Äthylierung der Salicylsäure durch Erhitzen mit Alkohol und Cyanamid* ist eine intermediäre B. von Isoharnstoffäthern anzunehmen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1517—19. 28/5. [14/5.] Kent Chem. Lab. Univ. of Chicago.) STELZNER.

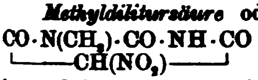
Rudolf Andreasch, *Über Methylviolursäure und Methyldilitursäure. Methylviolursäure*, $C_5H_5N_3O_4$ (I.) läfst sich analog der vom Vf. beschriebenen Dimethylviolursäure (Monatshefte f. Chemie **16**. 25; C. **95**. I. 842) aus Methylalloxan und Hydroxylaminchlorhydrat darstellen. Ersteres wurde nach dem Verf. von E. FISCHER aus 3-Methylharnsäure, resp. Methylalloxanthin dargestellt. Feine Nadeln, fast weifs, l. in k. A., leichter in h. A., ebenso in Aceton, wl. in Ä., läfst sich aus W. umkrystallisieren. Die wss. Lsg. ist schwach violett gefärbt und enthält nach den Ausführungen von HANTZSCH und von GUICHARD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1723 C. **99**. II. 290) mindestens teilweise die farbigen Ionen der echten Methylviolursäure (II.), von der sich auch die farbigen Salze ableiten, während die feste S. der ersten

I. II. 

Formel entsprechend als Pseudosäure aufzufassen ist. — *Salze*: Die Lsgg. der folgenden Salze sind tief veilchenfarben gefärbt, in fester Form sind sie violett oder prächtig rot. Beim Erhitzen zers. sie sich unter heftigem Aufschäumen und unter Entw. purpurroter Dämpfe. (Die bei der Dimethylviolursäure vorhandenen gelben, sauren Alkalisalze waren bei der Methylviolursäure nicht zu gewinnen.)

$$C_5H_4KN_3O_4 - C_5H_4NaN_3O_4 + 1^1/_2 H_2O - C_5H_4(NH_4)N_3O_4 -$$
$$(C_5H_4N_3O_4)_2Ca - (C_5H_4N_3O_4)_2Ba - (C_5H_4N_3O_4)_2Pb + 3H_2O -$$
$$(C_5H_4N_3O_4)_2Cd + 6H_2O - (C_5H_4N_3O_4)_2Cu + 3H_2O - (C_5H_4N_3O_4)_2Zn + H_2O.$$

Die Lsgg. der Alkalisalze in W. geben mit Silbernitrat einen schmutziggrüngrauen, mit Cu-Salzen einen olivgrünen Nd.

Methyldilitursäure oder *Methylnitromalonylharnstoff*, $C_5H_5N_3O_5 + 1^1/_2 H_2O$ =  $+ 1^1/_2 H_2O$; durch Oxydation der Methylviolursäure mit konz. Salpetersäure. Feine weifse Nadeln, l. in h. W. mit gelber Farbe, l. in w. A. und Aceton, wl. in Ä., F. 143° unter Zers. — Die S. zers. Carbonate in der Kälte und bildet mit 1 Äquivalent Base neutral reagierende Salze, deren Lsgg. meist gelb gefärbt sind, und die sich beim Erhitzen unter Verpuffung zers. $C_5H_4KN_3O_5$, wl. in k. W. — $C_5H_4NaN_3O_5 + H_2O$, l. in W. — $C_5H_4(NH_4)N_3O_5$, l. in W. —

$$(C_5H_4N_3O_5)_2Ba + H_2O-(C_5H_4N_3O_5)_2Sr + 3H_2O-(C_5H_4N_3O_5)Pb(OH) + 2^1/_2 H_2O(?)-(C_5H_4N_3O_5)_2Cd + 2H_2O-(C_5H_4N_3O_5)_2Cu + 4H_2O.$$

Die bei der Dimethyldilitursäure beobachtete Spaltung durch Basen in CO_2 und das entsprechende Nitromalonsäureamid tritt bei der Methyldilitursäure nicht ein, wie dies den Erfahrungen am Theobromin entspricht.

Methylbromdilitursäure, $C_5H_4BrN_3O_5 = \underbrace{CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CO}_{CBr(NO_2)}$, wird durch Einw. von Brom als weifses Krystallpulver erhalten. L. in A., Ä., Aceton und w. W. F. 138—139° unter Gasentw. und Zers. *Methylchlordilitursäure*, $C_5H_4ClN_3O_5$. Nadeln, l. in A., Ä., Aceton, wird durch Kochen mit W. zers., F. 121°. Jod wirkt auf Methyldilitursäure, soweit beobachtet, nicht ein. (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **109**. II. März. Sep. v. Vf.; Monatshefte f. Chemie **21**. 281—301. [1/3.*] Wien.) Ruff.

His jun. und **Paul**, *Verhalten und Reaktionen der Harnsäure und ihrer Salze in Lösungen.* Die Löslichkeit der Harnsäure bei 18° beträgt 1 : 88 000, ist also wesentlich niedriger als bisher angenommen wurde. Sie zers. sich schon in reinem W., und ihre Lsgg. bleiben, einmal über die Bestimmungstemperatur hinaus erwärmt, lange Zeit übersättigt. Dieselbe Neigung zur Übersättigung haben auch die Lsgg. der Urate. Diese bilden leicht kolloidale Lsgg., die keine bestimmte Löslichkeitsgrenze besitzen und in ihrem physikalischen Verh. mehr feinsten Suspensionen, als wirklichen Lsgg. gleichen; in letztere gehen sie beim Stehen sehr leicht über. Die Urate scheiden sich leicht in amorpher Form ab und besitzen in dieser Modifikation eine andere Löslichkeit, als in der krystallisierten. Die Angabe, dafs Harnsäure in verd. HCl und H_2SO_4 leichter l. sei, als in W., ist nicht zutreffend. Die von Rüdel beschriebene Verb. von Harnsäure mit Harnstoff konnten Vff. nicht bestätigen. Ggw. von Harnstoff ändert weder die Löslichkeit der Harnsäure, noch verhindert sie deren Ausfallen aus den Salzen beim Zusatz von SS.

Die Ggw. eines anderen Natronsalzes, gleichviel welchen, vermindert die Löslichkeit des prim. Natriumurates beträchtlich, wie bereits Roberts fand. Sind Metallverbb. zugegen, wie solche des K oder Li, welche an sich ll. Urate bilden, so können diese die Löslichkeit des sauren Natriumsalzes ebenfalls nicht erhöhen, denn da die Salze nicht als solche, sondern dissociiert (als Ionen) nebeneinander in Lsg. sind, fällt, falls die Löslichkeitsgrenze überschritten wird, jeweils das am schwersten l. Salz zuerst aus oder wird zuletzt gel. Es ist demnach nicht möglich, gichtische Ablagerungen durch Kali- oder Lithionsalze leichter l. zu machen. (18. Kongr. f. inn. Med. Wiesbaden 18—21/4. Berl. klin. Wchschr. **37**. 420. Ref. Albu). Proskauer.

A. Wolkow und **B. Menschutkin**, *Über die Einwirkung von Zinkstaub auf Trimethylenbromid.* In einer früheren Arbeit (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 559; C. **99**. I. 175) zeigten die Vff., dafs Trimethylen, welches aus Trimethylenbromid u. Zinkstaub in A. gewonnen wird, stets 20—25% Propylen enthält. Infolgedessen wurde nach besseren Methoden gesucht. Nach dem Verf. von G. Gustavson (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **19**. 494; C. **87**. 1455) erhält man bei der Einw. von Zinkstaub und W. auf Trimethylenbromid ein Gas, das mit einer Lsg. von $KMnO_4$ nicht reagiert. Leitet man es durch Brom, so erhält man jedoch bedeutende Mengen bromhaltiger Körper, deren Hauptmenge bei 141—143° und 160—165° siedet. Die Anwesenheit von gewöhnlichem Propylenbromid wird dadurch bedingt, dafs, wie gezeigt werden kann, sich bei dieser Rk. neben Trimethylen *Propan* bildet. Das letztere entsteht in der Weise, dafs Trimethylenbromid zuerst zu Propylbromid reduziert wird und dieses, wie ein besonderer Vers. beweist, beim Erhitzen mit Zinkstaub und W. Propan giebt. — Leitet man mittels Magnesium (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **81**. 1009; C. **1900**. I. 954) hergestelltes Propan durch Brom, so erhält man brom-

haltige Prodd., die bei 70° zu sieden beginnen, hauptsächlich aber bei 141—143° übergehen. Diese leichte Substituierbarkeit von Wasserstoff durch Brom in den Paraffinen hat die Vff. zu weiteren Studien nach dieser Richtung hin angeregt.

Auch eine dritte Methode (FREUND, Monatshefte f. Chemie **2**. 642; C. **81**. 678) zur Darst. von Trimethylen führte zu keinem reinen Prod. Jedoch liefs sich bei der Einw. von Na auf Trimethylenbromid Trimethylen in einer Ausbeute von 60% der Theorie erhalten.

In einem zweiten Abschnitt ihrer Arbeit wenden sich die Vff. gegen die Ausführungen von GUSTAVSON (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 437; C. **99**. I. 731), der die Möglichkeit der Entstehung von Propylen bei der Einw. von Zinkstaub und A. auf Trimethylenbromid verneint und der Meinung ist, dafs die Vff. mit unreinem Ausgangsmaterial arbeiteten. Er schlägt deshalb zur Reinigung des Trimethylenbromids den Weg der „fraktionierten Zers." vor. — Es wird nun durch Verss. gezeigt, dafs man hierdurch kein reineres Prod. erhält, als durch bloſses sorgfältiges fraktioniertes Destillieren der käuflichen Verb.; es entstehen im Gegenteil noch niedriger sd. Bestandteile, welche im ursprünglichen Prod. nicht enthalten waren. Das in der einen oder anderen Weise gereinigte Trimethylbromid giebt mit Zinkstaub und A. aufser dem normalen Reaktionsprod. stets auch Propan und Propylen. Die gleichen Prodd. gab ein Trimethylenbromid, das man durch Erhitzen von Brompropyläthyläther mit HBr erhielt. In allen Fällen entfärbte das gebildete Gas eine 0,25%ige Lsg. von $KMnO_4$ ziemlich energisch. Zum Schluſs wenden sich Vff. gegen die Erklärung, welche GUSTAVSON von der B. des Propylenbromids beim Durchleiten von Trimethylen (von Propylen befreit) durch Brom giebt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 118—39. 17/5. St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

A. F. Holleman und **B. R. de Bruyn**, *Über die Nitrierung des Nitrobenzols.* Die gleichzeitig gebildeten Mengen von o-, m- und p-Derivaten bei der Nitrierung einer monosubstituierten aromatischen Verb. sind sehr verschieden. Die Vff. versuchen, einerseits das Verhältnis zu finden, nach welchem sich die drei Isomeren bilden, andererseits den absoluten Wert der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen.

Bei der Lösung der ersten Aufgabe stützen sich die Vff. auf die von HOLLEMAN bei der Nitrierung der Benzoësäure und ihrer Ester gemachten Erfahrungen (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 267; C. **99**. II. 251), sowohl mit bezug auf die Nitrierung des *Nitrobenzols*, als auch auf die *Analyse* der gebildeten drei isomeren *Dinitrobenzole*.

Gebildete Mengen Dinitrobenzol:

Nitrierung bei	o-	p-	m-	Bemerkungen
0°	6,4	<0,25	93,2	
30°	8,1	0,7	91,2	Nitrierung nur unvollständig
	8,5	0,5	91,0	
	8,1	1,0	90,9	
Mit konz. H_2SO_4 0°	4,8	1,7	93,5	
Mit konz. H_2SO_4 40°	6,8	1,4	91,8	

Die Nitrierung des Nitrobenzols geschah mit reiner 97—99%iger HNO_3 bei 0° (5 Stdn.) und bei 30° (2 Stdn., 11½ Stdn. und 24 Stdn.), ferner in konz. H_2SO_4 bei 0° und bei 40°. Als Lösungsmittel bei der Analyse diente 93%iger Äthylalkohol. Zur Bestimmung der jeweils gelösten Mengen Dinitrobenzol diente das spez. Gewicht der Lsgg., welches bei 25° C. in einem OSTWALD'schen Pyknometer ermittelt wurde, dessen beide Kapillaren gleich beschaffen, in ½ mm geteilt und ausgemessen waren; dementsprechend stellten sich Vff. diesbezügliche Löslichkeitstabellen und -kurven

für das o- und p-Dinitrobenzol her; die m-Verb. wurde aus der Differenz ermittelt. Eine kleine Korrektion war nötig wegen der, allerdings in sehr geringen Mengen, bei der Nitrierung gebildeten Fremdkörper. Die gefundenen Zahlen sind in obenstehender Tabelle zusammengestellt.

Dazu ist zu bemerken: Die Nitrierung des Nitrobenzols ist nahezu quantitativ, eine Erhöhung der Temperatur läßt die o- und p-Verbb. zunehmen, Zusatz von H_2SO_4 vermindert die B. der o- und erhöht diejenige der p-Verb.; die Ggw. von W. verändert wohl die Reaktionsdauer, aber nicht das Verhältnis der sich bildenden Isomeren. Das Verhältnis der drei Isomeren bleibt während der Rk. stets dasselbe.

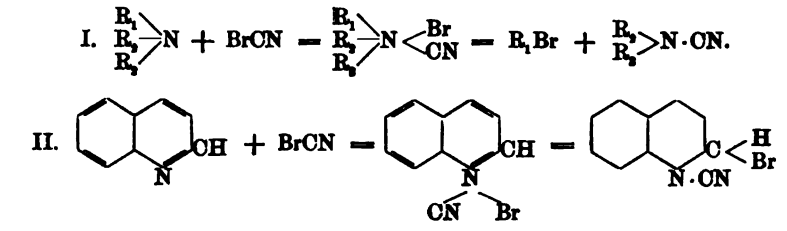
Zur *Reaktionsgeschwindigkeit der Nitrierung von Nitrobenzol:* Vff. geben eine Übersicht über ähnliche Verss. früherer Forscher am Bzl. — Die Bestimmung des jeweils gebildeten Dinitrobenzols geschah durch Eintragen des Reaktionsprod. in k. W., Ausschütteln mit der zehnfachen Menge Nitrobenzol und Bestimmung der D. des letzteren. Die Beziehung zwischen der D. u. dem Gehalt an Dinitrobenzol ergab eine von den Vff. entsprechend angelegte Tabelle. Aus den ermittelten Daten war es dann wohl möglich, in der bekannten Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

die Größe x (die zur Rk. gelangte Zahl von Molekülen in der Zeit t) zu berechnen, doch konnte der absolute Wert der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit nicht ermittelt werden, da man von der unendlich großen Verdünnung, welche die Anwendung dieser Gleichung verlangt, zu weit entfernt ist, und da die gebildeten Prodd., das W. und Dinitrobenzol, einen sehr großen störenden Einfluß ausüben. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 79—106. Mai. Univ.-Lab. Groningen.) RUFF.

F. D. Chattaway und **K. J. P. Orton**, *Ortho-substituierte Stickstoffchloride und -bromide und der Eintritt von Halogen in die o-Stellung bei der Umlagerung der Stickstoffchloride.* Wenn Phenylacetylstickstoffchlorid Umlagerung erleidet, so entsteht ein Gemisch von o- und p-Chloracetanilid im Verhältnis von 95—96% des letzteren zu 4—5% des ersteren. Folgende Verbb. werden beschrieben: *o-Chlorphenylacetylstickstoffchlorid (Acetylchloramino-2-chlorbenzol)*, $C_6H_4Cl \cdot NCl \cdot COCH_3$. Farblose, lange Prismen. F. 88°. *o-Bromphenylacetylstickstoffbromid (Acetylbromamino-2-brombenzol)*, $C_6H_4Br \cdot NBr \cdot COCH_3$. Gelbe vierseitige Prismen. F. 150—152°. Beide Verbb. erleiden Umlagerung in die 2,4-disubstituierten Acetanilide. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 112. 24/5.) POSNER.

J. v. Braun, *Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine.* (1. Mitteilung.) Die Einw. von *Bromcyan* auf tertiäre Amine verläuft in zwei Phasen: Unter Anlagerung des Bromcyans bildet sich zunächst ein Derivat des fünfwertigen Stickstoffs, das zwar nie zu fassen war, aber stets im weiteren Verlauf der Rk. zu Prodd. führte, die als Spaltungsstücke einer primär entstandenen Verb. des fünfwertigen Stickstoffs aufgefaßt werden müssen, und zwar bilden sich bei offenen Aminen disubstituierte Cyanamide und Bromalkyl, bei ringförmigen Aminen (Chinolin) Körper, die das Cyan am Stickstoff, das Brom am Kohlenstoff enthalten, entsprechend den Gleichungen:



Die Intensität der Rk. hängt von der Größe und Verzweigung der Kohlenstoffketten des Amins ab, indem aliphatische Basen am heftigsten, aromatische Basen langsamer reagieren — abnehmend vom Dimethyl- zum Dipropylanilin; bei mehr als einer Phenylgruppe am N war keine Rk. mehr zu beobachten.

Auch die Art der Spaltung der Amine mit verschiedenen Radikalen unterliegt einer ganz allgemeinen Gesetzmäßigkeit, indem stets das kleinste Radikal in Form von Bromalkyl abgespalten und durch Cyan ersetzt wird. Die Ausbeuten an den theoretisch zu erwartenden Körpern sind meist quantitativ, in einigen Fällen bilden sich, als Nebenprodd. die bromwasserstoffsauren Salze der Basen oder durch Vereinigung von unangegriffenem Amin mit bereits gebildetem Bromalkyl tetraalkylierte Ammoniumbromide, so z. B. beim Dimethylanilin. Bezugnehmend auf diese Resultate weist Vf. auf die labile Beschaffenheit fünfwertiger Stickstoffverbb. mit zwei Radikalen von negativem Charakter hin, sowie auf die tiefgreifende Veränderung der Ammoniumverbb. durch das Eintreten der Cyangruppe und die mögliche Bedeutung dieser Rk. für den Abbau tertiärer Amine, besonders einiger Alkaloide, auf die Vf. seine Unterss. auszudehnen beabsichtigt.

Experimentelles: *Tripropylamin*, *Äthyldipropylamin*, *Methyldipropylamin*. (Die beiden letzteren gewann Vf. aus Dipropylamin und Jodäthyl, resp. -methyl durch Vermischen. Aus 20 g Dipropylamin 8—10 g tertiäre Base. Für ersteres Kp. 128 bis 130°, letzteres Kp. 113—114°.) — Nach Beendigung der sehr heftigen Rk. mit Bromcyan lassen sich die gebildeten Alkylbromide auf dem Wasserbade abdestillieren, während der Rückstand (Kp_{20}. 95°) Dipropylcyanamid, $(C_3H_7)_2NCN$, ist, aus dem as-Dipropylsulfoharnstoff (F. = 67°) erhalten wurde. Nebenbei waren geringe Mengen der Bromhydrate gebildet worden. — *Dimethylanilin*. Neben Phenyltrimethylammoniumbromid (ca. 2 Tle.) entsteht Phenylmethylcyanamid (ca. 3 Tle.), identifiziert als as-Phenylmethylsulfoharnstoff, $(C_6H_5)(CH_3)N \cdot CS \cdot NH_2$, F. 106°. — *Methyläthyl-* und *-diäthylanilin*. Es bildet sich aus beiden Basen neben Äthylbromid Äthylphenylcyanamid. Kp_{760}. 274°. Kp_{10}. 137—138°. *Äthylphenylsulfoharnstoff*, $(C_6H_5)(C_2H_5)CSNH_2$, F. 114°.

Methylpropyl-, *Äthylpropyl-* und *Dipropylanilin* liefern *Propylphenylcyanamid*, wasserklares Öl, Kp_{10}. 140—142°, Kp_{760}. 281°, neben Äthyl-, resp. Propylbromid. Das Phenylpropylcyanamid wird durch Kochen mit 30%iger H_2SO_4 glatt zu Propylanilin (Kp. 212—216°) verseift; der F. seines *Chlorhydrats* wurde zu 125° gefunden.

Methyldiphenyl- und *-triphenylamin* reagierten nicht mit Bromcyan, dagegen erhielt Vf. beim Erhitzen von *Diphenylamin* mit Bromcyan neben bromwasserstoffsaurem Diphenylamin *Diphenylcyanamid*. Fest, F. 70°; Kp_{20}. 235—240°. *as-Diphenylsulfoharnstoff*. F. 210°. Weiße Krystalle. *Tribenzylamin* giebt beim Erhitzen mit Bromcyan neben dem Bromhydrat der Base Dibenzylcyanamid, F. 54°, Kp. 230 bis 240°. — as-Dibenzylsulfoharnstoff, F. 139°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1438—52. 28/5. [10/4.] Göttingen.) RUFF.

Eugen Bamberger und **Fred. Tschirner**, *Zur Oxydation des Anilins*. Als Ergänzung ihrer früheren Veröffentlichungen über diesen Gegenstand (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1522; **32**. 342; C. **98**. II. 290; **99**. I. 135) bringen die Vff. in dieser Mitteilung den experimentellen Teil ihrer Oxydationsverss., soweit er nicht schon an anderer Stelle (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1675; C. **99**. II. 190) mitgeteilt worden ist.

Anilin und unterchlorige Säure. Tropft man eine eiskalte wss. Lsg. von Anilin unter Kühlung in eine verd. Lsg. von unterchloriger S. (auf 1 Mol. Base 6 Mol. S.), so verharzt ein Teil des Anilins; die filtrierte Lsg. giebt an Ä. *Benzochinonchlorimid*, F. 84,5°, u. *p-Amidophenol* ab, sowie ein leicht zerreibliches, die Eigenschaften der Huminsäuren besitzendes Harz, das nach Entfernung der Humussubstanz eine wahrscheinlich ungesättigte, chlorhaltige S., weiße Nädelchen (aus Bzl.), F. 183—184° liefert. Während

diese in keinen Beziehungen zum Chinon zu stehen scheint, ist das Chinonchlorimid offenbar das Einwirkungsprod. der unterchlorigen S. auf p-Amidophenol, das sich durch Isomerisation des zunächst aus Anilin entstehenden Phenylhydroxylamins bildet:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 \longrightarrow C_6H_5(NH_2)O \longrightarrow C_6H_5 \cdot NHOH \longrightarrow C_6H_4(NH_2)OH \longrightarrow C_6H_4(NCl)O.$$

Tropft man abgekühlte 5%ige unterchlorige S. in eine gleichfalls gekühlte wss. Lsg. von Anilin (2 Mol. S. auf 1 Mol. Base), so verharzt bedeutend mehr Anilin als beim vorhergehenden Vers.; als Oxydationsprodd. treten dabei auf *p-* (und *o-*?) *Amidodiphenylamin*, das offenbar durch Einw. von Phenylhydroxylamin auf intaktes Anilin entsteht (Bamberger und Lagutt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1500; C. **98**. II. 288), *p-Amidophenol* u. geringe Mengen Azobenzol. p-Amidodiphenylamin bildet sich auch dann, wenn man Anilin nur mit 1,5 Mol. unterchloriger S. oxydiert.

Anilin und Kaliumpermanganat. Läfst man bei Ggw. von Formaldehyd (1 Mol.) $KMnO_4$ (1 Mol.) in eiskalter, schwefelsaurer Lsg. auf Anilin einwirken, so entstehen Nitroso-, Nitro- und Azoxybenzol, sehr geringe Mengen p-Amidophenol, sowie *p,p-Diamidodiphenylmethan* (F. der Dibenzylidenverbindung 124,5—125°) und noch andere Substanzen, deren Natur nicht aufgeklärt werden konnte. Verss., Nitrosobenzol auch ohne Formaldehyd zu erhalten, blieben erfolglos; vermutlich besteht seine Wirkung darin, dafs er sich mit dem zunächst aus Anilin erzeugten Oxydationsprod., dem Phenylhydroxylamin, zu Methylendiphenylhydroxylamin, $CH_2 \cdot [N(OH)C_6H_5]_2$, vereinigt, das sich leicht zu Nitrosobenzol oxydieren läfst. (Liebig's Ann. **311**. 78—90. 23/5. [12/12. 1899.] Zürich. Analyt.-chem. Lab. d. Polytechnikums.)
Helle.

Ernst Hoff, *Über direkte Einführung von Nitrogruppen in die Seitenkette aromatischer Aminbasen.* Bei der Einw. von Stickstoffpentoxyd auf Arrylamine (Bamberger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 584; **28**. 399; C. **94**. I. 680; **95**. I. 837) erhält man nicht nur Nitramine (Diazosäuren) sondern, wie Vf. fand, auch das Nitrat der betreffenden Base, das entsprechende Diazoniumsalz, Diazoamidoverbb. und kernnitrierte Isomere der Diazosäuren. Letztere entstehen jedoch nicht bei der Einw. von N_2O_5 auf Nitraniline, wahrscheinlich weil, nach Beobachtungen von Bamberger, sich nitrierte Diazosäuren viel schwerer unter Verschiebung der NO_2-Gruppe umlagern, als die nicht nitrierten Stammsubstanzen.

Fügt man eine Lsg. von 6 g N_2O_5 im 8—10-fachen CCl_4 zu einer mit Schnee u. NaCl gekühlten Lsg. von 50 g *p-Toluidin* in 200 g absolutem Ä., so scheidet sich unter heftiger Rk. ein Gemisch der Nitrate des Toluidins und Diazotoluols ab, aus dessen wss. Lsg. Na-Acetat *p-Diazoamidotoluol*, gelbe seideglänzende Nadeln (aus PAe.), F. 116°, fällt. Die ätherische Lsg. enthält neben p-Toluidin *m-Nitro-p-toluidin*, F. 115—116° und *p-Diazotoluolsäure*, $C_6H_4 \cdot CH_3^1(NHNO_2)^4$, perlmutterglänzende Blättchen oder glasglänzende, netzartig verzweigte Nadeln (aus PAe.), F. 52—53°, die sich beim Einleiten von HCl in die ätherische Lsg. in m-Nitro-p-toluidin umlagert. — Silbersalz, $C_7H_7N_2O_2Ag$, gelblichweifser Nd. — Bariumsalz, $(C_7H_7N_2O_2)_2Ba$, weifse Nadeln, sll. in sd., wl. in k. W.

o-Toluidin liefert bei gleicher Behandlungsweise *o-Diazoamidotoluol*, F. 51°, *m-Nitro-o-toluidin*, gelbe Nadeln (aus Lg.), F. 127,5—128°, und *o-Diazotoluolsäure*, $C_6H_4 \cdot CH_3^1(NHNO_2)^2$, farbloses Öl. — Silbersalz, $C_7H_7N_2O_2Ag$, kleine Nadeln (aus verd. A.).

Analog entstehen aus Pseudocumidin *Diazoamidopseudocumol*, $(CH_3)_3^{2,4,6}C_6H_2 \cdot N_2^1 \cdot NH^1 \cdot C_6H_2(CH_3)_3^{2,4,6}$, lichtgelbe Würfel (aus PAe.), F. 130°, *m-Nitrocumidin*, $C_6H(CH_3)_3^{1,2,4}NO_2^3 \cdot NH_2^5$, goldgelbe Tafeln, F. 137°, flüchtig mit Wasserdampf, und *Diazopseudocumolsäure*, $C_6H_2 \cdot (CH_3)_3^{1,2,4}(NH \cdot NO_2)^5$, atlasglänzende Nadeln (aus PAe.),

F. 86,5—87°. — Silbersalz, $C_9H_{11}N_2O_2Ag$, weifser, aus W. krystallisierender Nd. — Bariumsalz, $(C_9H_{11}N_2O_2)_2Ba$, Nadeln (aus W.).

Die ätherische Lsg. von p-Nitranilin giebt mit N_2O_5 dagegen keinen in Ä. unl. Nd.; die ätherische Lsg. enthält *p,p-Dinitrodiazoamidobenzol*, $NO_2^4 \cdot C_6H_4 \cdot N_2^1NH^1 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2^4$, gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 232—233°, und *p-Nitrodiazobenzolsäure*, $C_6H_4 \cdot NO_2^1(NHNO_2)^4$, F. 110—111° (Bamberger und Dietrich, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1253; C. **97**. II. 103), die durch ein Gemisch von Eg. und konz. H_2SO_4 bei 0° allmählich in Dinitroanilin, $C_6H_3NH_2^1(NO_2)_2^{3,4}$, F. 175°, umgelagert wird. (Liebig's Ann. **311**. 91—98. 23/5. [12/12. 1899.] Zürich. Analyt.-chem. Lab. d. Polytechnikums.) Helle.

Ernst Hoff. *Anhydrisierung salpetersaurer Aminbasen zu Nitraminen* (*Diazosäuren*). Die Überführung der Nitrate von Aminen in Diazosäuren (Nitramine) durch Acetanhydrid (Bamberger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 399 u. 535; C. **95**. I. 837 u. 915) ist eine Rk. von allgemeinerer Geltung; jedoch läfst sie sich nicht durchführen beim α- u. β-Naphtylaminnitrat, die nur die betreffenden Acetylverbb. liefern. Die Ausbeute an Diazosäuren, die identisch sind mit den durch Oxydation der entsprechenden Diazotate, resp. Isodiazotate entstehenden SS. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1248; C. **97**. II. 103) ist bei diesem Verf. um so gröfser, je geringer deren Isomerisationstendenz ist; minimal ist sie beim Anilin, o- u. p-Toluidin, beträchtlicher bei halogenierten und am gröfsten bei o- und p-nitrierten Anilinsalzen. Neben den Diazosäuren entstehen bei dieser Rk. die acetylierten Basen, kernnitrierte Amine (diese jedoch nicht bei o- und p-nitrierten Basen), bezw. deren Acetylverbb., ferner geringe Mengen Diazoniumsalze und infolge der Zersetzlichkeit der letzteren in einzelnen Fällen auch Phenole. Ein besonderes Verhalten zeigt p-Chloranilinnitrat insofern, als es nicht die p-Chlordiazobenzolsäure, sondern deren Nitroderivat liefert.

Fügt man zu fein gepulvertem, trockenem Anilinnitrat unter andauernder Kühlung mit Eis ganz allmählich das Dreifache der berechneten Menge Acetanhydrid, so löst sich das Salz langsam unter Braunfärbung auf, wobei durch Dissociation der HNO_3, resp. ihres Anhydrids etwas salpetrige S. auftritt. Die etwas Diazoniumsalz enthaltende Fl. wird unter Kühlung in überschüssige, ziemlich konz. NaOH gegossen, $^1/_2$ Stde. unter Umschütteln damit in Berührung gelassen, kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt u. nach dem Erkalten filtriert; die durch Ausschütteln mit Ä. von Aminbasen befreite alkal. Fl. enthält die Diazosäuren.

Bei dieser Arbeitsweise erhält man

aus Anilinnitrat: *o-* u. *p-Nitranilin* neben unverändertem Anilin und geringen Mengen *Diazobenzolsäure*;

aus p-Toluidinnitrat: *p-Acettoluid*, *m-Nitro-p-toluidin* u. ebenfalls in geringer Menge *p-Diazotoluolsäure*, F. 52—53°;

aus o-Toluidinnitrat: *o-Acettoluid*, F. 107°, *m-Nitro-o-toluidin*, geringe Mengen *m-Nitro-o-kresol*, $C_6H_3CH_3^1OH^2NO_2^3$, F. 69—70°, und sehr wenig *o-Diazotoluolsäure*;

aus p-Bromanilinnitrat: *p-Bromacetanilid*, *p-Brom-o-nitroanilin*, $C_6H_2 \cdot NH_2^1 \cdot NO_2^2Br^4$, F. 111—111,5°, und *p-Bromdiazobenzolsäure*, $C_6H_4 \cdot Br^1(NHNO_2)^4$, weifse Nadeln (aus Lg.), F. 102°;

aus p-Nitroanilinnitrat: neben unverändertem p-Nitranilin in guter Ausbeute *p-Nitrodiazobenzolsäure*, $C_6H_4 \cdot NO_2^1(NHNO_2)^4$, F. 110—111°, die durch ein Gemisch von Eg. und konz. H_2SO_4 in Dinitranilin, $C_6H_3(NO_2)_2^{2,4}NH_2^1$, umgelagert wird;

aus o-Nitranilinnitrat: neben unverändertem o-Nitranilin, resp. dessen Acetylverb. *o-Nitrodiazobenzolsäure*, $C_6H_4 \cdot NO_2^1(NHNO_2)^2$, gelbe, süfs schmeckende Nadeln, F. 65,5°, die in äth. Lsg. durch HCl in das Dinitranilin, $C_6H_3(NO_2)_2^{2,6}NH_2^1$, F. 138°, umgewandelt wird;

aus m-Nitranilinnitrat: reichlich unverändertes m-Nitranilin, *m-Nitracetanilid*,

m,o-Dinitrophenol, $C_6H_3 \cdot OH^1(NO_2)_2^{2,5}$, gelbe Nadeln (aus PAe.), F. 143—144°, und wenig *m-Nitrodiazobenzolsäure*, $C_6H_4 \cdot NO_2^1(NHNO_2)^3$, F. 92° (der früher Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 401; C. **95**. I. 837 angegebene F. 86—87° ist zu niedrig), die beim Kochen mit Eg. in einen Körper vom F. 154°, wahrscheinlich das Dinitranilin $C_6H_3(NO_2)_2^{3,4}NH_2^1$, übergeht. — Silbersalz, $C_6H_4N_3O_4Ag$, Nadeln aus sd. W. — Bleisalz, $(C_6H_4N_3O_4)_2Pb$, weißgelbe Nadeln (aus h. W.);

aus m-Nitro-o-toluidinnitrat: geringe Mengen *m-Nitro-o-kresol*, etwas unverändertes Nitrotoluidin und in guter Ausbeute *m-Nitro-o-diazotoluolsäure*, $C_6H_2 \cdot CH_3^1NO_2^5(NHNO_2)^3$, F. 103°, die sich bei längerem Stehen mit Eg.-H_2SO_4 zum *m,m-Dinitro-o-toluidin*, $C_6H_2 \cdot CH_3^1NH_2^3(NO_2)_2^{4,5}$, F. 209—210°, isomerisiert;

aus m-Nitro-p-toluidinnitrat: etwas unverändertes Nitrotoluidin, geringe Mengen *Nitracettoluid* und *m-Nitro-p-kresol*, sowie in guter Ausbeute *m-Nitro-p-diazotoluolsäure*, $C_6H_2 \cdot CH_3^1NO_2^3(NH \cdot NO_2)^4$, F. 79—80°, die in äth. Lsg. durch HCl in Dinitrotoluidin, $C_6H_2 \cdot CH_3^1(NO_2)_2^{3,5}NH_2^4$, F. 167—167,5°, umgelagert wird;

aus p-Chloranilinnitrat: *p-Chlor-o-nitranilin*, F. 115°, resp. dessen Acetylverb., *p-Chloracetanilid*, u., statt der erwarteten p-Chlordiazobenzolsäure, deren Nitroderivat, die *p-Chlor-o-nitrodiazobenzolsäure*, $C_6H_2 \cdot Cl^1NO_2^3(NHNO_2)^4$, F. 107—108°, die sich durch Eg.-H_2SO_4 bei 0° zum *p-Chlor-o-o-dinitranilin*, $C_6H_2 \cdot Cl^1(NO_2)_2^{3,5}NH_2^4$, F. 144 bis 145°, isomerisiert; beim Kochen mit KOH zerfällt letzteres in NH_3 und *p-Chlor-o,o-dinitrophenol*, F. 80—81°. — Die gleiche Chlornitrodiazobenzolsäure entsteht neben *p-Chlor-o-nitracetanilid*, F. 100—101°, bei der Einw. von Acetanhydrid auf p-Chlor-o-nitranilinnitrat. (Liebig's Ann. **311**. 99—116. 23/5. [12/12. 1899.] Zürich. Analyt.-chem. Lab. des Polytechn.) Helle.

Wilhelm Wislicenus und **Max Goldschmidt**. *Über die Umlagerung von Imidoäthern durch Hitze.* Die Silberverbb. von Säureamiden setzen sich mit Jodalkylen in der Kälte zu Imidoäthern um, bei 100° entstehen N-Alkylderivate; die Alkaliverbb. reagieren dagegen bei gewöhnlicher Temperatur meist nicht mit Jodalkylen, bei höherer Temperatur aber verhalten sie sich wie die Silberverbb. Analoge Verhältnisse sind bei der Cyanursäure beobachtet worden, deren Ag-Salz in der Kälte normale O-Ester, bei höherer Temperatur aber, ebenso wie die Alkalisalze, N-substituierte Isocyanursäureester giebt. Nach Hofmann und Olshausen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **3**. 272) geht normaler Cyanursäuremethylester bei der Dest. in Isocyanursäuremethylester, nach Ponomarew (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 3269) Äthylcyanurat bei andauerndem Erhitzen auf 180—200° gleichfalls in das Isocyanurat über. Ebenso verhalten sich, wie Vff. fanden, die den normalen Cyanursäureestern entsprechenden Imidoäther des Form- und Benzanilids, sie lagern sich oberhalb 200° in N-substituierte Säureamide um: $C_6H_5 \cdot N : CHOC_2H_5 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)CHO$, d. h. die Alkylgruppe wandert vom O an den N. So liefert *Phenylformimidomethyläther* $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot OCH_3$ bei 8-stündigem Erhitzen auf 230—240° neben Diphenylformamidin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, etwa 40% der Theorie *Methylformanilid*; glatter noch als der Methyläther lagert sich der *Phenylformimidoäthyläther* in *Äthylformanilid* um. *Phenylbenzimidomethyläther* $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5)OCH_3$, nach Lossen (Liebig's Ann. **265**. 139) dargestellt ($Kp_{15} \cdot 145$—150° fast ganz unzers.) giebt bei 6-stündigem Erhitzen auf 270—280° etwa 35% *Methylbenzanilid*.

Eine andere Art der Umlagerung von Imidoäthern in Säureamide ist die von Wheeler (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 41; C. **99**. I. 481) beim Erwärmen mit Alkyljodiden beobachtete. Benzimidoäthyläther wird nach Wheeler und Johnson (Amer. Chem. J. **21**. 187; C. **99**. I. 981) bei 100° in Äthylbenzamid umgewandelt; *Benzimidomethyläther* dagegen wird beim Erhitzen auf 250—280° lediglich in Methylalkohol und Benzonitril, das sich teilweise zu Kyaphenin polymerisiert, gespalten.

Durch Hitze scheinen daher nur solche Imidoäther umgelagert zu werden, welche sich von primären Aminbasen ableiten.

Die ausgesprochene Tendenz zur Umlagerung der Imid-, resp. Laktim- in die Amid-, resp. Laktamform deutet darauf hin, daſs die Säureamide im freien Zustande nach der Formel — $C<^{O}_{N}$ —, ihre Metallverbb. dagegen nach der Formel — $C<^{O-}_{N-}$ konstituiert sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1467—1471. 28/5. [10/5.] Würzburg. Chem. Univ.-Lab.). HELLE.

C. Schall, *Über Phenylhydrazocarbo- und -dicarbodiimine (Anilguanidine und Biguanide), sowie über das Spaltungsprodukt der Wessel'schen Dicarbobase.* (Mit **K. Bühler, O. Michaelis, G. Schmidt** u. **A. Daiber** bearbeitet.) Die gelbe *Verb.* aus *Carbodiphenylimid* u. *α-Benzol-β-acetylphenylhydrazin*, $C_{28}H_{30}N_4$?, krystallisiert aus A. in Nadeln u. ist sauerstofffrei (vgl. J. pr. Chem. [2] **58**. 463; C. **99**. I. 276). — Die **Wessel'sche** *Dicarbobase*, $C_{26}H_{18}N_6$ (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1180; C. **93**. I. 69) wird praktisch aus 1 Mol. Phenylhydrazin u. 2 Mol. Diphenylguanidin bei 160° gewonnen oder durch Erhitzen von 6 g Triphenylguanidin mit 1 g Phenylhydrazin, bis bei möglichst niederer Temperatur 2 g Anilin abdestilliert sind. Der Rückstand wird durch Schütteln mit Ä. krystallinisch. Ausbeute 30% der Theorie. (Analog reagiert *p-Tolylhydrazin*. Aus Triphenylguanidin und Phenylhydrazin entsteht, wenn bei 30—50 mm und 170—185° nur 1 Mol. Anilin abdestilliert wird, *Anilguanidin.*) Die *Dicarbobase* wird durch sd. Acetanhydrid teils acetyliert, teils in ein Spaltungsprod., $C_{26}H_{18}N_4O(C_2H_3O)$, verwandelt. Dieses läſst sich durch alkoh. Kali entacetylieren; durch Na in sd. Fuselöl entsteht neben der Verb. F. 218—219° ein *braunes basisches Öl*, das beim Stehen an der Luft einen Farbstoff anscheinend der Triphenylmethanreihe bildet. Dies läſst auf Phenylimidgruppen in der Dicarbobase schlieſsen. Diese werden ferner bewiesen durch die B. eines *Nitrosoderivats*, $C_{26}H_{18}(NO)_2N_6$; gewonnen in eiskalter schwefelsaurer Lsg. Dunkelgelbe Flocken. F. ca. 112° unter Zers. Zeigt die LIEBERMANN'sche Rk. — *(Nitrosoderivat der Azoverb. des Anilguanidins*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C[N(NO)C_6H_5] : N \cdot C_6H_5$. B. durch KNO_2 in k. Schwefelsäure. Dunkelviolettes Pulver.) — Das *Spaltungsprod.* der *Dicarbobase* und sein *Entacetylierungsprod.* enthalten eine *Carbonylgruppe;* das letztere hat die Formel $C_{20}H_{16}N_4 = C_6H_5N—N : C(NHC_6H_5) \cdot N \cdot C_6H_5$, denn es wird synthetisch aus Anilguanidin und Phosgen in k. Bzl. gewonnen. Es liefert ferner eine gelbe, beim Trocknen sich verfärbende Nitrosoverb. Statt des Jodhydrürs der methylierten Dicarbobase (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1190; C. **93**. II. 69) entsteht sehr leicht das *Jodür der quaternären Base*, $C_{26}H_{26}N_5(CH_3) \cdot CH_3J$. Schwach gelbliche Krystalle aus A. F. 263° unter Zers. Färbt sich in sd. Eg. langsam gelb. Liefert mit sd. alkohol. Kali das Spaltungsprod. der Dicarbobase und Alkylanilin. Die *Dicarbobase* giebt mit CS_2 bei 170 bis 180° unter Abspaltung von Phenylsenföl einen Körper F. 180°, ihr Acetylderivat ebenso glatt einen Körper F. 157—158°. Durch alkoh. Kaliumsulfhydrat (bei 180°) oder durch Salzsäure (bei 150°) und Versetzen mit überschüssigem NH_3 entsteht ein an der Luft sich rot färbender Körper.

Phenylhydrazoncarbodi-p-tolylamin (Anildi-p-tolylguanidin), $C_{21}H_{22}N_4 = C_6H_5NH \cdot N : C(NH \cdot C_7H_7)_2$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(NH \cdot C_7H_7) : N \cdot C_7H_7$. Darst. Nach WESSEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2274) aber im CO_2- oder H_2-Strom (an der Luft entsteht nebenher die Dicarbobase $C_{28}H_{26}N_6$ und das Azoderivat, F. 115°), oder aus gleichen Molekülen Phenylhydrazin und Di-p-tolylguanidin unter NH_3-Entw., F. 168 bis 170° (? wahrscheinlich 138°). Schon beim Krystallisieren aus A., schneller durch Zufügen von HgO erhält man die *Azoverb.*, $C_{21}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(NH \cdot C_7H_7) : N \cdot C_7H_7$. Tiefrote Nädelchen. — *Monoacetylphenylhydrazondi-p-tolylguanidin*, $C_{23}H_{24}NO_4$

= $C_6H_5 \cdot NH \cdot N(C_9H_9O) \cdot C(NH \cdot C_7H_7) : N \cdot C_7H_7$. B. Aus gleichen Mol. s-Acetylphenylhydrazin und Carbo-di-p-tolylimid. Weiße Nadeln aus A. F. 200°. Wird durch alkoh. Kali bei 150° zu Anildi-p-tolylguanidin gespalten; aus diesem läßt es sich durch Acetanhydrid nicht glatt gewinnen, weil durch dieses Mittel zugleich Spaltung eintritt. — *Dibromderivat des Acetylphenylhydrazondi-p-tolylguanidins*, $C_{23}H_{22}ON_4Br_2$. B. durch Brom in Eg. F. 215°. — *Mononitrophenylhydrazondi-p-tolylguanidin*, $C_{21}H_{21}O_2N_5 = C_{21}H_{21}(NO_2)N_4$. B. Aus Acetylphenylhydrazondi-p-tolylguanidin durch wenig HNO_3 in Eg. neben einer in A. ll. Nitroverb. unter Abspaltung der Acetylgruppe. Dunkelrot. F. ca. 208°. In A. wl. — *Phenylhydrazondicarbodi-p-tolylamin*, $C_{28}H_{26}N_6$. Darst. Nach Wessel a. a. O., aber mit kleineren Mengen und im CO_2- oder H_2-Strom; auch direkt aus 1 Mol. Phenylhydrazin und 2 Mol. p-Tolyldicarbodiimin. Die Schmelze wird mit Ä. geschüttelt. Blättchen aus Bzl. F. 170—171°. Wird beim Erhitzen für sich oder mit verd. Salzsäure (auf 200°) gespalten, anscheinend in Carbodi-p-tolylimid u. Anildi-p-tolylguanidin, $C_{28}H_{26}N_6 = C_{21}H_{22}N_4 + C_{15}H_{14}N_2$, resp. deren Umwandlungsprodd.; CS_2, liefert bei 170—180° p-Tolylsenföl und eine Verb. F. 150—151°. Färbt sich beim Kochen in Bzl. und in A. nicht (auch nicht mit HgO), aus letzterem Mittel man aber ein in Nadeln krystallisierendes Spaltungsprod. — *Acetylphenylhydrazondicarbodi-p-tolylamin*, $C_{30}H_{28}N_6(CO \cdot CH_3)$. B. Durch Acetanhydrid. Nadeln aus A. F. 156°. (J. pr. Chem. [2] **61**. 440—48. 11/5. Zürich. Univ.-Lab.) Rassow.

C. Willgerodt und **Heinrich Roggatz**, *Über Jodoso-. Jodo- und Jodiniumverbindungen, die sich vom Jod- und Chlormesitylen ableiten.* A. Jodmesitylen u. Derivate desselben. Jodmesitylen, $C_6H_2(CH_3)_3J$. Darst. Am besten aus Diazomesitylensulfat durch KJ- Lsg.; Entfernung zurückgebildeten Mesidins mit konz. H_2SO_4. Lange, weiße Nadeln. F. 30,5°. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. — *Jodosomesitylen*, $C_6H_2(CH_3)_3^{1,3,5} \cdot J^2O$. Darst. Aus dem Jodidchlorid. Graugelbe, amorphe Masse von charakteristischem Geruch. In den meisten Mitteln wl. — *Mesityljodidchlorid*, $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot JCl_2$. B. Aus Mesityljodid in Chlf. oder Eg. durch Chlor unter sehr guter Kühlung (andernfalls entsteht Chlorjodmesitylen). Gelbe Nadeln. Ist in Eg. gewonnen wochenlang haltbar; in Chlf. dargestellt, färbt es sich schnell rot, dann braun, dann weiß und geht unter HCl-Entw. in Chlorjodmesitylen über. — Essigsaures Jodosomesitylen, $C_6H_2(CH_3)_3J(O_2C \cdot CH_3)_2$; Darst. Aus der Jodosoverb. beim Verreiben mit Eg. und Verdunsten des Überschusses. Lange Nadeln aus Bzl. F. 158°. In Ä., Eg., Chlf., Bzl. l., in Lg. unl.; haltbar. Das Nitrat u. Sulfat wurden nicht rein gewonnen. Chromat, gelber sehr explosiver Nd. aus dem Acetat v. Kaliumdichromatlsg. — *Jodomesitylen*, $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot JO_2$. Darst. Aus Jodomesitylen beim Kochen in Chlf. oder durch Behandlung mit Wasserdampf, bis kein Jodmesitylen mehr übergeht. Weiße Nadeln aus Eg. Explodiert bei 195°. In Eg. und A. wl., in Ä., Chlf., Bzl. swl., in W. unl. — *Dimesityljodiniumhydroxyd*, $[C_6H_2(CH_3)_3]_2J \cdot OH$. B. In geringer Menge beim Verreiben von molekularen Mengen Jodoso- und Jodomesitylen mit feuchtem Silberoxyd. Nur als stark alkal. Lsg. bekannt. Die wasserlöslichen Salze zersetzen sich beim Kochen mit W.; die meisten fallen gelb aus oder werden es nach kurzem Stehen. $[C_6H_2(CH_3)_3]_2 J \cdot Cl$; B. aus der Lsg. des Hydroxyds durch konz. Salzsäure weiß gefällt, dann gelb; gelbliche Nadeln aus A. F. 122°; in A., Chlf., Eg. l.; in W. unl. — $[C_6H_2(CH_3)_3]_2 J \cdot Br$; schöne gelbe Nadeln aus A.; F. 139°; in A., Bzl., Eg. l., in W., Ä. unl. — $[C_6H_2(CH_3)_3]_2 J \cdot J$; B. aus den bei der Darst. der Base gewonnenen Lsg. durch SO_2 und KJ; gelber amorpher Nd.; F. 194°; in A., Chlf., Eg. l., in W. und Ä. unl. — $[C_6H_2(CH_3)_3]_2 J \cdot NO_3$; Würfel durch Verdunsten der wss. Lsg. bei gewöhlicher Temperatur gewonnen; F. 126°; in W., A.. Chlf., Eg. l. — Saures Sulfat, $[C_6H_2(CH_3)_3]_2 J \cdot SO_4H$; B. beim Eintropfen der Lsg. der Base in konz. H_2SO_4 entsteht zuerst eine Trübung; die dann klar gewordene Lsg. scheidet beim

Stehen längliche weiße Blättchen ab; F. 167°; in A., Chlf., Eg. l.; in Wasser wl. — $[(C_6H_3(CH_3)_2)_2J]_2\ Cr_2O_4$; gelber amorpher Nd. aus der essigsauren Lsg. der Base und chromsaurem Kalium; Zers. bei 101°; in W., A., Ä., Chlf., Eg. l. — Dimesityljodiniumchloridplatinchlorid, $[(C_6H_3(CH_3)_2J\cdot Cl]_2\cdot PtCl_4$; gelbes, amorphes Pulver aus der alkoh. Lsg. des Chlorids, Zers. bei 151°; in den meisten Mitteln swl. oder unl. — Dimesityljodiniumchloridquecksilberchlorid, $[(C_6H_3(CH_3)_2)_2J\cdot Cl]_2\ HgCl_2$; amorphe weiße Masse; Zers. bei 130°; in den gewöhnlichen Mitteln l.

Phenylmesityljodiniumhydroxyd, $[(C_6H_5)(C_6H_2[CH_3]_2)]J\cdot OH$. B. Als stark alkal. Lsg. aus Jodobenzol, Jodosomesitylen und feuchtem Silberoxyd. Darst. der Salze wie bei der Dimesitylverb. $(C_6H_5)[C_6H_2(CH_3)_2]J\cdot Cl$; Nadeln aus A.; F. 94°. — Quecksilberchloriddoppelsalz, $[(C_6H_5)(C_6H_2(CH_3)_2]J\cdot Cl]_2\cdot HgCl_2$; weiße Nadeln aus sd. W., Zers. bei 247°. — Platinsalz, $[(C_6H_5)(C_6H_2(CH_3)_2]J\cdot Cl]_2\cdot PtCl_4$; gelber amorpher Nd.; Zers. bei 173°; in W., A., Ä. unl.; in Chlf. l.

Dichloräthylmesityljodiniumchlorid, $[(C_2H_2Cl_2)(C_6H_2[CH_3]_2)]J\cdot Cl$. Darst. Aus Mesityljodidchlorid und Acetylensilberchlorid beim Verrühren mit W. mittels der Turbine, solange noch Substanz in Lsg. geht, u. Eindunsten der wss. Lsg. Weiße Blättchen. F. 149°. Riecht anhaftend nach Acetylen. In A., W., Chlf., Eg. l.; in Ä. unl. Platinsalz, $[(C_2H_2Cl_2)(C_6H_2[CH_3]_2)J\cdot Cl]_2\cdot PtCl_4$; gelbe Nadeln aus W.; F. 133°; in W., A., Chlf. l.; in Ä., Eg. unl.

B. Chlorjodmesitylen und Derivate. *Chlorjodmesitylen*, $C_6HClJ(CH_3)_2$. B. Beim Chlorieren des Jodmesitylens ohne Kühlung. Weiße Nadeln aus Chlf. F. 180°. In Ä., Chlf., Bzl., Lg., Eg. ll., in A. wl. — *Chlorjodosomesitylen*, $C_6HCl(CH_3)_2J:O$. Aus dem Jodidchlorid durch schnelles Verreiben mit Natronlauge; Reinigung durch Extraktion mit Chlf. oder Ä. Graugelbe, amorphe M. — *Chlormesityljodidchlorid*, $C_6HCl(CH_3)_2J\cdot Cl_2$. B. Läßt sich durch Chlorieren von Chlorjodmesitylen in Chlf. oder Eg. wegen zu großer Zersetzlichkeit nicht isolieren, wohl aber in Bzl. Gelbe Nadeln. Liefert bei der Zers. nur Monochlormesitylen zurück. — Essigsaures Chlorjodosomesitylen, $C_6HCl(CH_3)_2J(O_2C\cdot CH_3)_2$; weiße Nadeln beim Verdunsten des Eg.; F. 169°; in Eg., Chlf., Bzl. l., in Ä. unl. — *Chlorjodomesitylen*, $C_6HCl(CH_3)_2JO_2$. B. Hinterbleibt als weißer Rückstand bei der Wasserdampfdest. der Jodosoverb. Amorphes, weißes Pulver aus Eg. F. 222° ohne Explosion. (J. pr. Chem. [2] **61**. 423—30. 11/5. [26/3.] Freiburg i. B.) RASSOW.

I. I. Blanksma, *Allgemeines Verfahren zur Darstellung von Sulfonderivaten mit Hilfe von Disulfiden.* (Vorläufige Mitlg.) Vf. untersuchte die Einw. von Natriumdisulfid, Na_2S_2, auf Verbb. mit leicht substituierbaren Gruppen und erhielt dabei *Disulfide*, und durch Oxydation dieser *Sulfonsäuren*. So ergeben o-Dinitrobenzol, o-Chlor- und Bromnitrobenzol leicht o-o-Dinitrodiphenyldisulfid, $NO_2—C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, und dann o-Nitrosulfonsäure. p-Chlornitrobenzol giebt analoge Verbb. Im Dichlor(brom)nitrobenzol-1,4,2 und Chlor(brom)dinitrobenzol-1,2,4 wird ein Halogen leicht substituiert, ebenso wie im Benzylchlorid und dessen o-Nitroderivat. Die gebildeten Disulfide geben, mit HNO_3 oxydiert, sämtlich Sulfonsäuren neben anderen SS. Die übrigens bereits von anderer Seite bei Halogenkohlenwasserstoffen konstatierte B. von Disulfiden mit Na_2S_2 tritt auch bei Allylbromid u. Äthylenbromid ein, u. Vf. schließt daraus auf eine ganz allgemeine Verwertbarkeit dieser Rk. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 111—14. Mai. Univ.-Lab. Amsterdam.) RUFF.

Ferdinand Henrich, *Über die negative Natur ungesättigter Atomgruppen.* Die Schlußbemerkung von HANTZSCH und KISSEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3137; C. **1900**. I. 116) veranlaßt Vf., auf die nur scheinbare Verschiedenheit seiner Auffassung von dem negativen Charakter aller ungesättigten Atomgruppierungen.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 668; C. **99**. I. 922) hinzuweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1435. 28/5. [9/5.] Graz.) RUFF.

C. Loring Jackson und **F. H. Gazzolo**, *Über gewisse gefärbte Substanzen, die sich von Nitroverbindungen ableiten.* (*Dritter Teil.*) Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der früheren Arbeiten über die Verbb. die durch Einw. von Natriumalkoholaten auf gewisse Nitroverbb. entstehen (JACKSON und ITTNER, Amer. Chem. J. **19**. 199; C. **97**. I. 757; JACKSON und BOOS, Amer. Chem. J. **20**. 444; C. **98**. II. 284). Die Vff. finden jetzt, daſs man solche gefärbten Prodd. auch erhält, wenn man die Natriumalkoholate durch ähnliche Verbb., z. B. Natriummalonsäureester, Natriumacetessigester, Natriumbenzylcyanid u. a. ersetzt, doch sind die entstehenden Körper nur zum Teil beständig. Die neuen Verbb. sprechen gegen die Theorie von VICTOR MEYER, daſs diese Körper durch Ersatz von Wasserstoff des Benzolrings durch Natrium entständen, und der zugleich vorhandene A. nur Krystall-A. sei. Ferner werden Unterss. darüber angestellt, welchen Einfluſs die Konstitution der aromatischen Komponenten auf die B. solcher Prodd. habe. Es zeigt sich, daſs die Ggw. von Methylgruppen (in o-Stellung) im Benzolring die Tendenz zur B. solcher Verbb. vermindert. Über die Struktur der Verbb. läſst sich noch nichts bestimmtes sagen.

Experimenteller Teil. Zur Darst. von *Pikrylchlorid* wird folgende Methode angegeben. 25 g Pikrinsäure werden mit 50 g Phosphorpentachlorid gemischt und am Rückfluſskühler bis zur Beendigung der Rk. erhitzt. Dann wird vorsichtig mit Eis gemischt und der Nd. aus einem Gemisch von Bzl. und A. umkrystallisiert. Folgende Additionsprodd. werden neu beschrieben: *Verbindung* $C_6H_3(NO_2)_2OCH_3 \cdot (CH_3CO \cdot CHNaCOOC_2H_5)_2$. Aus Trinitranisol und alkoholfreiem Natracetessigester (in Bzl.-Lsg. dargestellt) in Bzl. Rotes amorphes Pulver; l. in W., Methylalkohol, unl. in Bzl., Ä., Chlf. *Verbindung* $C_6H_3(NO_2)_2OCH_3[CHNa(COOC_2H_5)_2]_2$. Aus Trinitranisol und Natriummalonsäureester in Bzl.-Lsg. Braunes amorphes Pulver. Schwach explosiv; l. in W. und A., unl. in Ä., Bzl., Chlf. Wird durch verd. Salzsäure sofort in ihre Komponenten zerlegt. *Verbindung* $C_6H_3(NO_2)_3[CHNa(COOC_2H_5)_2]_2$. Aus Trinitrobenzol u. Natriummalonsäureester in Bzl. Braunes amorphes Pulver, das sich allmählich zers. *Verbindung* $C_6H_3(NO_2)_3[CH_3COCHNaCOOC_2H_5]_2$. Aus Trinitrobenzol u. Natracetessigester in Bzl. Braunroter Nd. Ziemlich beständig. *Verbindung* $C_6H_3(NO_2)_3(C_5H_{11}ONa)_2$. Aus Trinitrobenzol und Natriumamylat in Bzl. Dunkelrotes amorphes Pulver. Zum Schluſs werden Verss. mit anderen Verbb. angeführt, die jedoch keine neuen Resultate lieferten. Die von JACKSON und BOOS (l. c.) beschriebene *Benzylverbindung* aus Benzylpikrat und Natriumbenzylalkohol liefert beim Kochen mit Methylalkohol Trinitranisol. Der Methylalkohol hat also die Benzylgruppen gegen zwei Methylgruppen ausgetauscht. Benzylpikrat (der F. ist 145°, nicht 115°, wie damals angegeben wurde) wird durch Kochen mit Methylalkohol nicht verändert. Schlieſslich erwähnen die Vff. noch die während des Druckes der vorliegenden Arbeit erschienene Abhandlung von HANTZSCH u. KISSEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3137; C. **1900**. I. 115) wenden sich jedoch gegen die dort vertretene Formulierung derartiger Verbb. (Amer. Chem. Soc. **23**. 376—96. Mai. [27/12. 1899.] Chem. Lab. of Harvard College.) POSNER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Felix B. Ahrens, *Ein Beitrag zur zellenfreien Gärung.* Vf. hat mit derselben Apparatur, wie BUCHNER, Hefenpreſssaft dargestellt. Der Preſskuchen wurde mehrfach mit W. durchknetet und abgepreſst, wobei es nicht gelang, den Kuchen zu erschöpfen. Der Rückstand verursachte immer noch lebhafte Vergärung. Nach Er-

langung einer gewissen, notwendigen Übung in der Herstellung des Preßsaftes wurde unter allen Umständen ein wirksamer Preßsaft erhalten mit Hefen aus Brauereien, mit rein gezüchteten Hefen und in den verschiedenen Jahreszeiten. Gelegentliche Mißerfolge anderer Forscher dürften daher kaum die von BUCHNER angenommene Ursache haben (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 573; C. 98. I. 1208), das Fehlen von Zymase in gewissen Lebensperioden der Hefe, sondern nur durch mangelnde Technik verursacht gewesen sein. Ebenso dürfte der Rückgang der Gärwirkung eines anfangs gut wirkenden Preßsaftes nicht allein auf die zerstörende Thätigkeit proteolytisch wirkender Fermente zurückzuführen sein, sondern auch auf die schnell eintretende B. von S. im Preßsaft, welche eine allmähliche Umlagerung des Zymasemolekülś bewirken kann.

Nach Beendigung jedes Gärversuches mit Preßsaft zeigt sich ein grauer Niederschlag, und die vorher stark fluorescierende Fl. hat die Fluorescenz völlig verloren. Das Verschwinden der Fluorescenz ist ein sicheres Zeichen für das Ende der Reaktion. Vf. glaubt, daß die Zymase die Fluorescenz bewirkt, so daß der graue Nd. aus veränderter Zymase bestehen würde. Ein gut wirkender, stark fluorescierender Preßsaft zeigte nach mehrstündigem Stehen in der Kältemischung und langsamem Auftauen keine Fluorescenz mehr, der Nd. hatte sich abgeschieden, die klare Fl. rief keine Gärwirkung mehr hervor.

Um eine lebhafte Rk. zu bewirken, muß der Preßsaft eine gewisse Konzentration haben. Die BUCHNER'sche Methode, diese durch Dest. im luftverdünnten Raum und Eintrocknen des auf Glasplatten gestrichenen Rückstandes im Exsikkator zu erreichen, hat nicht sehr befriedigt. Bei direktem Eintrocknen von Preßsaft im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure hinterblieb ein gelber, spröder, hygroskopischer Körper ohne Gärwirkung. Er bestand aus 10,05% Asche, 40,87% C, 6,7% H, 9,56% N, auf aschenfreie Substanz berechnet aus 45,4% C, 7,5% H, 10,64% N. Vorzüglich dagegen gelang die Konzentration durch Ausfrieren, wobei —2° nicht unterstiegen werden dürfen, und der Eisbrei rasch abzupressen ist. Es gelang, den Saft bis auf D^{14}. 1,0765 = 18,5° Brix einzudicken. Mit derartigem Preßsaft verlief die Vergärung von Bierwürzen sehr glatt. Das erhaltene Bier hatte jedoch einen abnorm hohen Milchsäuregehalt, der aber schon mit dem Preßsafte eingebracht war.

Eine aus Stärke mit Darrmalz hergestellte Maische wurde nach der Verzuckerung klar filtriert, mit Preßsaft vergoren, der erwähnte graue Nd. abgetrennt, durch Dekantation und auf dem Filter ausgewaschen u. an der Luft getrocknet. Es hinterblieb eine spröde, bräunlich graue Substanz mit 9,3% Asche, 41,75% C, 6,8% H, auf aschenfreie Substanz berechnet mit 45,99% C u. 7,58% H. Zur Isolierung des wirkenden Körpers und Aufklärung seiner chemischen Zus. wurden verschiedene Preßsäfte teils mit A., teils mit Zinksulfat unter wechselnden Bedingungen gefällt und die Ndd. analysiert. Vf. teilt die Ergebnisse mit, welche eine gewisse Übereinstimmung erkennen lassen, hält Schlußfolgerungen aber für verfrüht. (Z. f. angew. Ch. 1900. 483—86. 15/5. [April.] Breslau.) WOY.

Barthou, *Über eine aus Schinus molle gewonnene Oxydase.* Aus der Rinde der in Algier vorkommenden Terebinthacee Schinus molle erhält man einen Saft, der sich bei Berührung mit Luft zunächst leicht bläut, dann bräunt. Diese Erscheinung beruht auf Oxydation. Der Nachweis einer Oxydase in diesem Saft geschah außer durch die bekannten Rkk. auch noch durch die Umwandlung des Kaliumferrocyanids in Kaliumferricyanid. Es handelt sich hier um die Ggw. einer „Aëroxydase" (BOURQUELOT). Die Isolierung des Enzyms versuchte Vf. in der bekannten Weise mit 95%ig. A., er gewann so ein Präparat, das die Eigenschaften und Rkk. der Oxydase in intensiverem, bezw. schnellerem Grade besaß, als der ursprüngliche Saft. Die Fällung des Enzyms durch A. scheint eine vollständige zu sein. Der Nd. ist in W. ll.; A. scheint auf

das Ezym wasserentziehend zu wirken, so daſs die charakteristischen Rkk. der Oxydase bei Ggw. von A. nicht in die Erscheinung treten können, sondern erst nachdem man wieder W. zugesetzt hat. Andauernde Berührung des das Enzym enthaltenden Nd. mit A. schwächt die Wirkung desselben ganz beträchtlich, indem der A. das Enzym zu koagulieren scheint. Diese Thatsachen erklären die Differenzen in den Angaben, welche die einzelnen Autoren über die Eigenschaften der von ihnen isolierten Enzyme gemacht haben, denen zu Folge letztere bald inaktiv, bald sehr kräftig aktiv waren. Sie geben aber auch den Weg an, welchen man bei der Darst. kräftig wirkender Enzyme verfolgen muſs. Auſserdem zeigten direkte Verss., daſs die von den Enzymen bewirkten Erscheinungen an die Ggw. des W. gebunden sind und ohne das letztere keine Oxydation herbeiführen. Durch Austrocknen wird die Oxydase nicht zerstört.

Vf. nennt das in Schinus molle vorkommende Enzym „*Schinoxydase*"; es findet sich nicht nur im Saft, sondern fast in allen Teilen der Pflanze vor. (J. Pharm. Chim. [6] **11**. 482—88. 15/5. Orleansville [Algier]). PROSKAUER.

E. Duclaux, *Unsere gegenwärtige Kenntnis von der Physiologie der Hefe.* Die Hefe verhält sich in ihrer Wirkung nicht anders, wie andere vegetative Zellen, welche Kohlehydrate spalten, da sie, chorophyllos, nicht im stande sind, den Zucker zu bereiten, der ihnen als Nahrung dient. Der Atmungsquotient der Hefe ist derselbe, wie der anderer Zellen, insofern, als genug O zu ihrer Verfügung steht. Das Verhältnis der produzierten CO_2 zu dem verbrauchten O ist praktisch gleich Eins. Wird die Sauerstoffmenge, welche der Zelle zur Verfügung steht, vermindert, so akkommodiert sie sich den neuen Bedingungen, indem sie O-Reserven benutzt, die sie gebildet hat, sie atmet langsamer, folgt aber immer dem gleichen Gesetz. Sobald diese O-Reserven erschöpft sind, entwickelt sie immer noch CO_2, die aber einen verschiedenen Ursprung hat; sie stammt von der Zers. des Zuckers, der von der Zymase zers. wird, die die Hefe bereitet hat, und ist nicht länger Atmungs-CO_2. Das Verhältnis $\frac{CO_2}{O}$ wird unendlich.

Bei seinen Verss. bewies PASTEUR eine Koexistenz zwischen dem anaërobiotischen Leben und der Alkoholgärung. Diese Erklärung ist seit BUCHNER's Entdeckung nicht länger annehmbar, obwohl die Verss., auf denen sie fuſsen, unantastbar sind. Einige Einwürfe hätte man schon damals, als PASTEUR seine Theorie aufstellte, machen können. Einmal ist es eigentümlich, daſs der Moment, wo die Hefe so viel Zucker zum Verschwinden bringt, gerade derjenige ist, bei welchem sie aufhört, sich fortzupflanzen; dann findet bei der Gärungsgleichung $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$ keine B. von freiem O statt, und wird dieser auch nicht bei den Rkk. gebildet, bei welchen Glycerin und Bernsteinsäure entstehen.

Durch die Existenz der Zymase können wir das Verhältnis zwischen den beiden Methoden, dem aërobiotischen und dem anaërobiotischen Leben, begreifen. Die Ausscheidung eines Enzyms ist eine wahrscheinlichere Sache, als der plötzliche Wechsel im Verhalten des Lebens der Zelle, und es ist begreiflich, daſs in einem Falle ein Enzym produziert wird, im anderen aber nicht. Auf die Ggw. der freien Zymase schlieſsen wir durch die B. von A. Würde der A. nicht in die Erscheinung treten, indem er nach Maſsgabe seiner B. zerstört würde, so würde man schlieſsen, daſs keine Zymase vorhanden sei, obwohl sie thatsächlich existiert. Hieraus ergiebt sich weiter, daſs der als solcher noch nicht gefundene A. in die lebende Pflanze hinein verbaut wurde. Im aërobiotischen Leben verbraucht die Pflanze den A., um sich zu entwickeln, und zerstört ihn hiermit; im anaërobiotischen Leben kann sie ihn nicht länger zerstören, da sie keinen O zur Verfügung hat, und deshalb erscheint der A. in der Fl. In beiden Existenzmethoden lebt sie immer von dem aus der

Zers. des Zuckers durch die Zymase herstammenden A. Diese Auffassung stellt die Gleichartigkeit des Hefenlebens wieder her.

Auch andere Pflanzen können den A. als Nahrungsmittel verwenden. Eurotiopsis Gayoni scheidet nach Laborde eine grofse Anzahl von Enzymen aus, u. a. Zymase, um für sich A. zu erzeugen, Invertin, um Rohrzucker zu hydrolysieren. Der Pilz konsumiert A.; für ihn ist Zymase ein „Ernährungsenzym". Das „Ernährungsverhältnis" oder der absolute Nährwert der verschiedenen Pilznahrungsmittel kann durch eine Formel ausgedrückt werden, aus der man sehen kann, dafs der A. an die erste und der Zucker an die letzte Stelle der Nahrungstoffe solcher Pilze gesetzt werden mufs. Mit A. ist der geringste Gehalt an Nahrungsmitteln für die Gewichtseinheit der Pflanzen in der Zeiteinheit erforderlich. Unter Bewertung der N-haltigen Nährstoffe ergiebt sich, dafs die Klassifizierung verschiedener Nährmittel je nach den Umständen wechselt. Der Schimmelpilz Eurotiopsis vermag auch anaërob zu leben und wird dann zum Alkoholpilz. Er ist ein echtes alkoh. Ferment, scheidet Zymase aus, differiert aber von der Hefe dadurch, dafs diese mehr Bernsteinsäure u. Glycerin liefert. Eurotiopsis hat eine ausgedehntere Nahrungsauswahl, wie die Hefe, und produziert eine gröfsere Mannigfaltigkeit an Enzymen: Zymase, Maltase, Laktase, Diastase und Dextrinase.

In welcher Form wird nun der A. konsumiert? Zunächst entsteht als konstanter Faktor der Aldehyd. Dieser kann sich leicht zu Zucker polymerisieren. Erscheint der Aldehyd also als der nötige Zwischenfaktor für die Verwertung des Zuckers, so vereinfacht sich die Sache wesentlich. Die Zymase, die zuerst als ein so eigentümliches Enzym erschien, tritt in die Reihe der Ernährungsenzyme ein, wie die Oxydasen. Beim Konsum von Kohlehydraten finden wir eine Reihe von Enzymen, beginnend mit der Diastase und fortschreitend durch die Zymase zu den Oxydasen, wodurch sich eine Einfachheit in der Ernährung bei den höheren und niederen Pflanzen ergiebt, die bisher nicht erkannt wurde. Die Hefe produziert ständig Zymase u. A.; letzterer wird aber nach Mafsgabe seiner Entstehung beim Zutritt von freiem O zur Hefe verbrannt. (J. de la Brasserie; Allg. Hopf. und Brauerz. **1900**. 933; Z. ges. Brauw. **23**. 283—85. Ref. H. Will). Proskauer.

K. Aso, *Die chemische Zusammensetzung der Sporen von Aspergillus Oryzae.* Die lufttrockene Substanz enthielt 42,515 W. und 57,485 Trockensubstanz. — In 100 Teilen der letzteren wurden gefunden: 6,380 Gesamtstickstoff; 39,875 Rohprotein; 0,377 Ätherextrakt; 27,666 Alkoholextrakt (nach dem Extrahieren mit Äther); 8,994 Rohfaser; 20,017 Kohlehydrate (als Dextrose); 5,151 Asche. — In 100 Teilen der Asche wurden gefunden: 45,964 K_2O; 4,131 Na_2O; 1,038 CaO; 4,364 MgO; 4,916 Fe_2O_3; 39,640 P_2O_5; 2,000 SO_3; 0,409 SiO_2; Cl konnte qualitativ deutlich nachgewiesen werden. (Bulletin of the College of Agriculture **4**. 81—96. Februar 1900. Komaba Tokio. Imp. University.) Haefcke.

Ed. von Freudenreich, *Über das in der Milch vorhandene unorganisierte Ferment, die sogenannte Galaktase.* (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6**. 332—38. — C. **1900**. I. 1137.) Proskauer.

C. Wehmer, *Studien über technische Pilze.* VII. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **1**. 150. 565; **2**. 140; Chem.-Ztg. **21**. 1022; C. **95**. II. 178. 876; **96**. I. 1010; **97**. I. 48; **98**. I. 269. *Die „Chinesische Hefe" und der sogenannte Amylomyces (= Mucor Rouxii).* Die „Chinesische Hefe" ist der in Ostasien bereitete eigenartige Hilfsstoff, dessen sich dort die „Brenner" bei der Verarbeitung von Reis zur Einleitung der Verzuckerung u. Gärung bedienen (vgl. Calmette, Ann. Inst. Pasteur **6**; C. **93**. II. 86). Vf. beschreibt die Eigenschaft dieses Präparates, aus der sich kulturell vorzugsweise Mucorieen zur Entw. bringen lassen u. die morphologischen

Merkmale der reingezüchteten Pilze, die man richtig Mucor Rouxii (= Amylomyces R. Calm.) nennen dürfte. Kultivierbar ist der Pilz in Lsgg. von Dextrose, Levulose, Galaktose, Rohr-, Milchzucker, Maltose, Inulin mit Pepton oder anorg. N (z. B. NH_4NO_3). Deutliche Gärwirkung unter Gasentw. wurde nur bei den Kulturen in Malzauszug beobachtet; der Maltosegehalt desselben ist nicht ohne weiteres als Grund dieser Erscheinung anzusehen. Alkoholbildung konnte in allen Fällen beobachtet werden (Jodoformrk.). Säureproduktion findet vornehmlich in allen Dextrosekulturen statt; es scheint sich hier um die B. von Oxalsäure zu handeln. Über das diastatische Vermögen hat bereits CALMETTE (l. c.) Angaben gemacht; beachtenswert ist die B. angenehm riechender Stoffe auf Reis, wie Vf. früher für M. piriformis FISCHER angab. Auf Reis färben sich die Mycelien schön orangegelb, eine Färbung, die von feinen, leuchtend goldgelben Tröpfchen im Zellinhalte (wohl Öl) herrührt. Bisweilen sieht man auch ganze Partien des Plasmas damit gefärbt; der Reis selbst ist ungefärbt. Vf. stellt am Schluſs die diagnostischen Merkmale des Mucor Rouxii übersichtlich zusammen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 6. 353—65. 30/5. [10/3.] Hannover. Techn.-chem. Lab. der Hochsch. PROSKAUER.

G. **Leichmann** und S. v. **Bazarewski**, *Über einige in reifen Käsen gefundene Milchsäurebakterien.* (Schluſs von C. **1900**. I. 1137.) Bakterium casei III (zwei Kulturstämme) erzeugten in Milch neben etwas flüchtiger S. als Hauptprodukt der Gärung optisch inaktive Milchsäure. — Streptokokkus casei aus Emmenthaler Käse bringt sterile Milch zum Gerinnen, erzeugt d-Milchsäure, etwas flüchtige S., wahrscheinlich Essigsäure u. zweifelhafte Spuren flüchtiger, neutraler, Jodoformrk. gebender Verbb. — Das dem Bakt. lactis acidi in der Form sehr nahe stehende Bakt. casei IV aus Gondakäse bildet in Milch lediglich d-Milchsäure. Vff. betrachten das letztere Bakt. als identisch mit Bakt. lact. acidi; die gröfsere Empfindlichkeit der aus Käse gewonnenen Form gegen höhere Wärmegrade sei auf eine gewisse Abschwächung zurückzuführen, welche sie bei monatelangem Verweilen im reifenden und gereiften Käse erfahren haben mochte.

Vff. vergleichen die erwähnten Bakterien in morphologischer Hinsicht unter einander und unterscheiden hiernach drei Formen. Die physiologischen Eigenschaften dieser Arten charakterisieren sich nicht nur dadurch, daſs sie in zuckerhaltigen Substraten intensive Säuerung bewirken, sondern auch dadurch, daſs sie — beim Wachsen in Milch wenigstens — als vorwiegendes Prod. Milchsäure, aber keine Gase erzeugen; zuckerfreie Nährmedien bilden für die Bakterien ungeeignete Nährböden, im Gegensatz zu anderen „Milchsäurebakterien“, wie Bakt. aërogenes, die auf zuckerfreien Medien sich zu vermehren vermögen. Traubenzucker wird von den von Vff. isolierten Bakterien am leichtesten und kräftigsten, etwas weniger stark Milchzucker und Maltose vergoren. Mannit ist allein für Streptokokk. casei unangreifbar, Glycerin für sie ein schlechter Nährstoff, Arabinose blieb intakt. Rohrzucker ist für die Mehrzahl der erwähnten Formen völlig oder fast völlig unvergärbar, nur die aus Rübenschnitzeln isolierten Arten (Bakt. pabuli I u. II) spalten diesen Zucker.

Auf die Frage, weshalb in Käsen gerade die von den Vff. beobachteten Arten von Milchsäurebakterien zu vorwiegender Entwicklung gelangen können, läſst sich noch keine positive Antwort erteilen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 6. 314—31. 18/5. [14/2.] Göttingen. Milchw.-chem. u. bakter. Lab. des Landw. Inst.) PROSKAUER.

Arthur Meyer, *Über Geiſseln, Reservestoffe, Kerne und Sporenbildung der Bakterien.* Aus dieser meist morphologische Thatsachen enthaltenden Arbeit ist folgendes erwähnenswert. Das als Reservestoff auftretende Fett der Bakterien, besonders von Bakt. tumescens, läſst sich mikrochemisch durch Fixieren der Zellen mit Formalin u. Methylenblau, das nicht das Fett färbt, oder mit Dimethylamidoazobenzol

oder Sudan II, die die Fetttropfen färben, nachweisen. Das Fett ist verseifbar; Glycerin liefs sich unter den Verseifungsprodd. nicht ermitteln. In anderen Bakterien ist das Fett durch komplette Kohlehydrate ersetzt. Die mit Jod färbbaren Polysaccharide, die als Reservestoffe in den Bakterienzellen auftreten, werden als Glykogen gedeutet. Ein nach BEIJERINCK's Vorschrift gezüchtetes Granulobakter enthielt ein durch Malzdiastase und Speichel lösbares Kohlehydrat. Der Bac. subtilis enthält einen durch Jod braun färbbaren, im Speichel, sowie durch Kochen mit verd. H_2SO_4 l. Stoff; derselbe steht dem Glykogen oder Amylodextrin sehr nahe. (Flora **86**. 428—68; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6**. 339—40. Referent BEHRENS-Karlsruhe.) PROSKAUER.

L. Adametz, *Reift der Hartkäse gleichmäfsig durch die ganze Masse?* Den Reifungsgrad beurteilt Vf. im Gegensatz zu v. FREUDENREICH nicht nach dem Verhältnis von unl. Casein-N zum l., sondern rein empirisch nach Geruch u. Geschmack. Er fand, dafs von den drei möglichen Reifungsarten, Reifung von aufsen nach innen, von innen nach aufsen und gleichmäfsig durch den ganzen Käse hindurch, wie bei den Weichkäsen, so auch bei den Hartkäsen die erste verwirklicht ist. (Österr. Molkereiz. **1899**; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6**. 343—44. Referent BEHRENS-Karlsruhe.) PROSKAUER.

C. J. Koning, *Holländischer Tabak. Morphologie und Biologie der Tabaksbakterien.* Bei der Fermentation des holländischen Tabaks spielen ein *Bacillus tabaci I* und *Diplobakterium tabaci* die Hauptrolle. Der erstere vers. Asparagin unter B. von NH_3 und reduziert Nitrat zu Nitrit. Aufser diesen beiden Arten fand Vf. während der Fermentation mehr oder weniger „Proteus-"artige Bakterien; diese, sowie der fakultativ anaërobe Bac. tabaci III, der wahrscheinlich an der Temperatursteigerung des fermentierenden Tabaks einen nicht geringen Anteil hat, sind bei der Tabaksfermentation hauptsächlich beteiligt. (De ind. Mercuur **1899**. 8/7.; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6**. 344—45. Referent BEHRENS-Karlsruhe.) PROSKAUER.

W. Migula, *Beiträge zur Kenntnis der Nitrifikation. I. Nitrifikation im Waldboden.* EBERMAYER fand, dafs im Waldboden keine Nitrite und Nitrate enthalten sind oder doch nur in sehr geringen Mengen. Ebensowenig konnte er im Torfboden und im Moorw. N_2O_5 nachweisen. Er folgerte daraus, dafs die vegetabilischen Stoffe im Wald- und Moorboden zur Nitrifikation ungeeignet sind. Vf. hat den Nachweis zu erbringen versucht, dafs auch im Waldboden Nitrifikation stattfindet, indem er aus verschiedenen Wäldern teils der Rheinebene, teils des Schwarzwaldes Erdproben entnahm u. dann 7 Kulturen von Nitrit- u. Nitratbildnern anlegte. Zum Vergleich wurden auch einige Proben von Acker-, Kompost- u. Moorwiesenerde benutzt. Das dabei verfolgte Verf. war das von OMELIANSKI (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 5. 537; C. **99**. II. 531) beschriebene. Die Vers. führten zur Folgerung, dafs in den obersten Schichten des Waldbodens, die noch mit in Zers. begriffenem Laub durchsetzt sind, eine Nitrifikation nicht stattfindet oder doch wenigstens zu bestimmten Jahreszeiten unterbleibt. Dieselbe ist aber in den tieferen Schichten vorhanden; es bilden sich Zonen verschiedener Intensität der Nitrifikation, die im Waldboden anders liegen, als etwa im Ackerboden. Auffallend war es, dafs die Nitritbildung in den Kulturen mit Waldboden verhältnismäfsig weit rascher vor sich ging, als die B. von Nitrat. Vf. nimmt an, dafs bei der langsamen Zers. der organ. Subst. Nitrit- und Nitratbildung auf verhältnismäfsig kurze Zeiträume beschränkt sein werden, da mit dem beginnenden Laubfall im Herbst die Thätigkeit der Fäulnisbakterien wieder beginnt und die der Nitrobakterien aufhört. Es werden sich demgemäfs auch nur während verhältnismäfsig kurzer Zeit Nitrate im Waldboden finden, und nur während

dieser Zeit wird den Waldbäumen Gelegenheit gegeben sein, Nitrate aufzunehmen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 6. 365—70. 30/5. Karlsruhe.) PROSKAUER.

R. Greig Smith, *Der „Knötchenorganismus" der Leguminosen.* Es handelt sich hier um Züchtungsverss. und die Schilderung der morphologischen Eigenschaften der isolierten Mikroben. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 6. 371—72. 30/5. Sydney.) PROSKAUER.

L. Grimbert und **G. Legros**, *Identität des aerogenen Bacillus der Milch und des Pneumobacillus von Friedländer.* Die Bacillen sind morphologisch gleich. Sie bilden aus Peptonlagg. kein Indol, verflüssigen nicht Gelatine. Sie koagulieren die Milch sehr schnell durch Säuerung und zersetzen Glucose, Saccharose, Dextrin, Mannit und Glycerin, nicht Dulcit. Sie bilden Alkohol, Essigsäure, Linksmilchsäure und Bernsteinsäure. Aus manchen Kohlehydraten entsteht nur Milchsäure, Bernsteinsäure höchstens in Spuren, aus anderen, wie Dextrin, nur Bernsteinsäure und keine Milchsäure. — Das gleiche Verhalten des aerogenen Milchbacillus und des FRIEDLÄNDER'schen Bacillus rechtfertigt, sie als zu einer Gruppe gehörig anzusehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1424—25. [21/5.*].) SIEGFRIED.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Schumburg, *Gewinnung keimfreien Trinkwassers durch chemische Zusätze.* Vf. bespricht hauptsächlich diejenigen Verff., welche sich auf die Verwendung zur Wasserversorgung für den Felddienst beziehen. Thee- und Kaffeeaufgüsse, zu dem genießenden W. hinzugesetzt, erwiesen sich auf den Bakteriengehalt des letzteren ohne Wirkung. — Kognak und Rotwein sind erst in so großen Mengen wirksam, wie sie für die Praxis nicht in Frage kommen können. — Acetum aromaticum erwies sich als unbrauchbar, ebenso Tinctura Valerianae aetherea. — Sterisol von OPPERMANN kann als praktisches Wasserdesinfektionsmittel aus mancherlei Gründen nicht in Betracht kommen, das Gleiche gilt vom Formalin SCHERING. — Der *Wasserverbesserer von Siemens* in Radevormwald, bestehend aus 1,25 g Fructus Myrtillorum, 250 g Cortex Cinnamomi, 250 g Caryophylli, 600 g Rhizoma Zingiberis, 6000 g Acid. acetic. dil., 45000 g Acetum crud., sterilisiert erst nach längerer Einw., und wenn er in großen Mengen zum W. zugesetzt wird, ist zu teuer und kommt daher praktisch nicht in Frage. — Chloroform, zu 0,25—0,5% dem W. zugesetzt, ist zwar im stande, sämtliche Keime abzutöten, aber es ist schwer, es wieder aus dem W. zu entfernen; selbst nach langem Kochen ist das Chlf. durch den Geschmack noch bemerkbar. — 6%ige Essigsäure kommt nicht in Frage, da ein Zusatz von 12, 10 oder 8% davon zum W. hinsichtlich des Geschmackes unzulässig ist; geringere Mengen waren ohne Einfluß auf den Keimgehalt. — $KMnO_4$ machte bei 0,025‰ Zusatz zu Spreew. dieses fast keimfrei. Bei 0,002‰ ließen sich Cholerakeime bereits nach 4 Minuten nicht mehr nachweisen; Typhusbacillen wurden durch 0,013‰ nach $^1/_4$ Stunde abgetötet. Die Reduktion des Überschusses ließ sich durch Zusatz von Kognak, Zucker — Kohle erwies sich als nicht brauchbar — erzielen; jedoch erfordert das Absitzen des MnO_2 Zeit. Dieser Umstand und die Umständlichkeit des Verf. lassen das Verf. für Truppen auf dem Marsche nicht wohl als brauchbar erscheinen. — Für $Ca(MnO_4)_2$ gilt das Gleiche. — Vom Alaun genügten 0,4‰, um nach 21-stündigem Absitzen das Wasser keimfrei zu machen; die im Nd. mitgerissenen Bakterien waren abgetötet. — Das von BABES empfohlene Versetzen des W. mit Schlämmkreide und H_2SO_4 erwies sich als wirkungslos. — Fe_2Cl_6 machte nach $7^1/_2$ Stunden Spreew. noch nicht ganz keimfrei. Nach 24 bis 27 Stunden waren bei Zusatz von 3,1 ccm einer 10%igen Lsg. zu 1 l Spreew.

die Keime vernichtet; 7,5 ccm obiger Lsg. und 1,25 g $NaHCO_3$ auf 1 l Spreew. bewirkten nach 2 Stunden Sterilisierung. Vf. bezeichnet das Fe_2Cl_6 selbst mit Hilfe von Alkalien als kein handliches und zuverlässiges Mittel zur Darst. keimfreien Trinkw. — 0,5 ccm Kalkwasser pro Liter Spreew. tötete die Keime erst nach 24 Stunden. Vf. empfiehlt das Verf. zur Reinigung im Großbetrieb. — Kali ist gänzlich wertlos. — Das von KRÖHNKE so warm empfohlene Kupferchlorür kommt aus mancherlei Gründen nicht in Frage. — H_2O_2 machte bei einem Zusatz von 10 ccm (einer 10%igen Lsg.) auf 1 l Spreew. dieses keimfrei. Zu Zeiten von Epidemien ist dieses Mittel zur Keimfreimachung des Hausbedarfes an Trinkw. gut geeignet. — Die Behandlung des W. mit Luft, „ozonisiertem Dolomit“ (OPPERMANN), ferner nach dem Verf. von HERMITE kommt wegen der Umständlichkeit und langen Dauer für die rasche Reinigung des W. nicht in Betracht. — Vf. bezeichnet das Verf. von MEILLIÈRE, das auf Anwendung der Jodtinktur beruht (vgl. J. Pharm. Chim. [6] **11**. 364; C. **99**. II. 1167), als nicht geeignet. — Bezüglich des Chlorkalks bestätigt Vf. die günstigen Ergebnisse von TRAUBE, BASSENGE, LODE u. a. (Z. Hyg. **16**. 149; **20**. 227; **24**. 236; Hygien. Rdsch. **9**. 859; C. **94**. I. 688; **95**. II. 898. 1002; **99**. II. 725). Vf. findet aber die Schwierigkeiten des Verf. in der Zersetzlichkeit des Chlorkalks und in der Aufbewahrung der zur Bindung des Überschusses vorgeschlagenen Mittel, welche ihn daher veranlaßten, Brom zu verwenden. Über dies Verf. ist bereits vielfach im C. referiert worden. (Dtsch. med. Wchschr. **23**. 145; C. **97**. I. 713. — Z. Hyg. **33**. 52; C. **1900**. I. 563.) (Veröff. aus dem Gebiete des Militär-Sanitätsw. **1900**. Hft. 15. S. 29—112; Pharm. Centr.-H. **41**. 321—25. 31/5.)

PROSKAUER.

Dunbar, *Beitrag zur Kenntnis des Oxydationsverfahrens zur Reinigung von Abwässern.* Vf. teilt weitere Unterss. mit, die er in der Hamburger Versuchsanlage ausgeführt hat (Vrtljschr. öff. Gesundh.-Pflege **31**. 625; C. **1900**. I. 511). Zur Frage, ob die Zers. und Oxydation der Schmutzstoffe im gefüllten oder im entleerten Oxydationskörper (Koksraum) stattfindet, hat Vf. mehrere Verss. angestellt; die Abnahme der organ. Substanz wurde hierbei nur durch den Kaliumpermanganatverbrauch konstatiert. Bei dem gut eingearbeiteten Oxydationskörper zeigte sich eine plötzliche starke Abnahme der Oxydierbarkeit der Abww. nach Kontakt mit dem Oxydationskörper. Bleiben die Abww. längere Zeit darin, so nimmt die Oxydierbarkeit weiter ab, jedoch in weit geringerem Grade, als unmittelbar nach der Füllung. Die erste starke Abnahme der Oxydierbarkeit kann, wie dies auch vor DUNBAR von anderer Seite (vgl. Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **16**. Suppl. 99; C. **99**. I. 137) konstatiert war, unmöglich auf einen direkten biologischen Vorgang zurückgeführt werden. Vf. kommt auf Grund seiner Verss. zu dem Schlusse, daß man hier mit erheblichen Absorptionswirkungen zu rechnen hat, u. daß der Effekt der letzteren zunimmt, wenn das zu reinigende Abw. längere Zeit in dem Oxydationskörper steht. Außerdem spielen sich, wie Vf. zuerst aus der Bestimmung der in den Abläufen gel. CO_2 zu folgern glaubt, Zersetzungsprozesse ab. Dabei macht Vf. darauf aufmerksam, daß man sich nicht unerheblichen Fehlerquellen aussetzt, wenn man die Energie, mit welcher die Zers. der organ. Subst. in Bodenproben erfolgt, lediglich auf Grund der nachgewiesenen CO_2-Menge beurteilt. Dagegen fand er in der Größe u. Intensität des Sauerstoffkonsums thatsächlich brauchbare Anhaltspunkte für die Beurteilung der Zersetzungsenergie im Oxydationskörper.

Auf Grund seiner Unterss. stellt Vf. außer den bereits erwähnten noch folgende Schlüsse auf: Der in bezug auf Herabsetzung der gel. organ. Substst. zu erzielende Reinheitsgrad der Abww. ist abhängig von dem Absorptionsvermögen des Oxydationskörpers; dieses wächst im Laufe der Zeit in jedem Oxydationskörper, der täglich ein oder mehrere Male mit Abww. beschickt wird. Das Anwachsen der Wirksamkeit wird hauptsächlich bedingt durch die Anhäufung organ. Subst. von hohem Absorp-

tionsvermögen. Es erfolgt jedoch bei verschiedenartigen Oxydationskörpern in verschiedener Weise u. ist deshalb auch abhängig von der Beschaffenheit des Oxydationskörpers selbst. Die fäulnisfähigen Stoffe, welche, sei es durch Filterung, sei es durch Absorptionswirkung im Oxydationskörper zurückgehalten sind, verfallen Verwesungsprozessen, welche um so energischer ausfallen, je mehr bakterienhaltige, zersetzungsfähige Substanzen angehäuft werden, und je leichter der Zutritt der Luft erfolgen kann (vgl. auch C. **1900**. I. 511). Materialien, welche gel. organ. Stoffe absorbieren, absorbieren in der Regel auch O mit gleicher Energie. Deshalb eignen sich diese absorbierenden Materialien nicht nur zum Festhalten der fäulnisfähigen Substanzen, sondern sie ermöglichen auch eine schnelle Zers. derselben. Erfolgt diese Zers. der fäulnisfähigen Substanzen nicht, so wird die Absorptionskraft des Oxydationskörpers sehr bald erschöpft. Diejenigen Prozesse, welche eine Regenerierung des Oxydationskörpers bewirken, entwickeln sich um so energischer, je intensiver der Oxydationskörper in Anspruch genommen wurde.

Die Absorptionskräfte kommen um so mehr zur Geltung, je größer die Oberflächenentfaltung des Oxydationskörpers ist. Feinkörnige Materialien absorbieren besser als grobkörnige von sonst gleicher Struktur u. Zus. (vgl. hierzu auch C. **1900**. I. 1167). Aber ihr Fassungsvermögen ist geringer, als dasjenige grobkörniger Materialien, und ihre Füllung erfordert mehr Zeit, als bei solchen Materialien, bei denen die einzelnen Körner und daher auch die Poren und Gänge größer sind. Oxydationskörper, die den größten Reinigungserfolg in qual. Beziehung gewährleisten, stehen deshalb in ihren quant. Leistungen zurück hinter denen, die einen geringeren Reinheitsgrad der Abww. bewirken. Dieser Satz gilt nur für Materialien von gleicher chem. Zus. u. gleicher Struktur. Durch eisenhaltigen Kies z. B. erfahren die Abww. eine intensivere Reinigung als durch eisenfreien von gleicher Korngröße u. gleichem Porenvol. Durch Koks wird ein größerer Reinigungseffekt erzielt, als z. B. durch Bimsstein und eisenfreien Kies von gleichem, bezw. sogar geringerem Porenvolum. (Vrtljschr. f. ger. Med. und öffentl. Sanitätswesen **19**. Supp.-Hft. 52—89. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Georg Mayer, *Zum Verhalten von Gasflammen im abgeschlossenen Raum*. Die Differenzen in den verschieden angeführten CO_2-Werten, die Beziehungen der Flamme zur Ventilation, Luftfeuchtigkeit, Temperatur, die Veränderungen der Flamme selbst und deren Zusammenhang mit obigen Faktoren, endlich der CO_2-Wert im Moment des Erlöschens waren Punkte, die den Vf. zur Aufnahme seiner Versa. veranlaßten. Vf. fand in einem Steinballon, der zu den Versa. diente, Schwankungen von 1,8% bei geringer Ventilation, bei mittlerer und hoher Ventilation unter Anwendung von Luftfeuchtigkeit, Unterschiede von 1,1%, bei Ausschluß von Feuchtigkeit 1% CO_2 im Moment des Verlöschens der Flamme. Es befanden sich im Ballon durchschnittlich bei geringer Ventilation 2,2% CO_2, bei mittlerer u. hoher 2,7% CO_2 bei Feuchtigkeitsgegenwart, 2,4% bei deren Abwesenheit, im Gesamtdurchschnitt 2,66% CO_2 im Augenblick des Erlöschens einer Flamme, die 0,03 l Gas pro Sekunde zugeführt erhielt. Um das Erlöschen der Flammen zu verhindern, ist unter den gleichen Bedingungen eine zweimalige Lufterneuerung, bezw. eine Luftzufuhr von mindestens 0,3 l pro Sekunde nötig gewesen. Je niedriger die konstante Temp. war, desto mehr wurde im Ballon sich jeweils findende Feuchtigkeit in ihrer Wirkung der Abkühlung u. der Sättigung mit Brennprodd. unterstützt, die Störungen in der Gasverbrennung daher entsprechend länger hinaus geschoben, bezw. herabgesetzt, bei trockener Luft noch verhältnismäßig mehr, da die im Ballon nun befindliche kalte Luft nicht so viel Feuchtigkeit zur Sättigung bedarf, infolge dessen sich Kondenswasser bildete, u. die Versa. denen mit feuchter Luft ähnlicher wurden. Feuchtigkeit u. Temperatur verhielten sich in ihren Wirkungen derart, daß erstere mehr die Größe der Luft-

zufuhr, letztere mehr den Zeitpunkt der Flammenveränderungen beeinflufste. — Von den vier Forderungen ERISMANN's ist die eine, welche eine „genügende Erhitzung an der Stelle der Verbrennung" verlangt, zu erweitern in „genügende u. gleichmäfsige Erhitzung".

Die gefundenen Beziehungen von Feuchtigkeit u. Temperatur drückt Vf. allgemein in folgenden Sätzen aus: Eine leuchtende Flamme brennt im abgeschlossenen Raum um so intensiver, bedarf aber desto mehr O, je trockener die Luft, und je höher die Temperatur des Raumes; sie erleidet desto später erhebliche Störungen in der Verbrennung und bedarf desto weniger O, beides jedoch auf Kosten der Verbrennungsintensität, je feuchter die Luft und je niedriger u konstanter die Temperatur ist. — Beachtenswert ist eine der Abhandlung beigegebene farbige Tafel, welche die Veränderungen des Flammenkegels unter den verschiedenen Versuchsbedingungen zeigt. (Arch. Hyg. **37**. 238—70. Untersuchungs-Stat. f. das Königl. II. Bayer. Armee-Corps am Garnisonlaz. Würzburg.) PROSKAUER.

Gino de Rossi, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Mauerfeuchtigkeit.* Vf. hat die von MARKL (Arch. Hyg. **34**. 87; C. **99**. I. 533) angegebene Methode zur Bestimmung der Mauerfeuchtigkeit so abgeändert, dafs die ihr anhängenden Fehlerquellen vermieden werden. Das MARKL'sche Verf. beruht auf dem Prinzip, das W. aus dem Mörtel mit sehr konz. A. auszuziehen u. das in den A. übergegangene W. aräometrisch zu bestimmen. Vf. läfst die in dem Mörtel enthaltene Menge W. unbeachtet und will nur festsetzen, ob dieselbe über eine gewisse, als Grenzwert aufgestellte Zahl (1,5%) hinausgeht. Statt eines Densimeters benutzt er deshalb zwei kleine Glasschwimmer, die eine wenig verschiedene D. haben, resp. derjenigen von zwei sehr konz., aber verhältnismäfsig ungleichen Wassergehalt enthaltenden AA. entsprechen. Seine Glasschwimmer besitzen die DD^{15}. eines A. von ca. 98,8 und 98,1 u. sind sehr empfindlich. Ist z. B. l die höchste Grenze des erlaubten Prozentgehaltes von W. im Mörtel, p das Probegewicht, d die Differenz zwischen dem Prozentgehalt an W. der beiden AA., deren DD. gleich denjenigen der Schwimmer sind, so ergiebt sich das für die Bestimmung anzuwendende Vol. (v) desjenigen A., dessen D. = dem leichteren Schwimmer ist, aus der Gleichung $v = \frac{lp}{d}$. Hat man z. B. 100 ccm A. von 98,8%, dessen D. = demjenigen des leichteren Schwimmers ist, so muls man ihm 0,74 ccm dest. W. zusetzen, um die D. des zweiten Schwimmers zu erhalten. Nimmt man 20 g Mörtel (p) u. setzt die erlaubte Grenze des Wassergehaltes (l) zu 1,5% an, so ergiebt sich aus obiger Gleichung $v = \frac{1{,}5 \times 20}{0{,}74} = 40{,}5$ ccm A. Wenn also zu 40,5 ccm A. von der D. des ersten Schwimmers 20 g Mörtel zugesetzt werden, je nachdem die Fl. eine höhere oder niedrigere D. als die des zweiten Schwimmers hat, so wird man ermitteln können, ob der Mörtel weniger oder mehr als 1,5% freies W. enthält.

Um die Ansiehung von Feuchtigkeit aus der Luft durch den A. während des Filtrierens zu vermeiden, benutzt Vf. einen Glascylinder von 3 ccm Durchmesser (70 ccm Inhalt) mit eingeriebenem Glasstöpsel; der Cylinder endet in ein enges Rohr mit Glashahn, über dem sich Glaswolle befindet. In das Gefäls werden 40,5 ccm A. von D. des einen Schwimmers u. 20 g Mörtel gebracht; hierauf wird geschüttelt. Nun setzt man den Glasstöpsel durch einen Gummistopfen, der ein $CaCl_2$-Röhrchen trägt, bringt den so hergerichteten Cylinder in Verb. mit einer den zweiten Schwimmer enthaltenden Eprouvette, indem man das verengte Rohr des ersteren in einen diese verschliefsenden, doppelt durchbohrten Kautschukstopfen einsetzt, öffnet den Glashahn und läfst den A. aus dem oberen in das untere Gefäls filtrieren. Die Filtration kann man unterstützen, indem man an das $CaCl_2$-Rohr eine Doppelkugel

von Kautschuk setzt, die die Ausübung eines gelinden Druckes gestattet. Ist der Schwimmer in der Fl. der Eprouvette versenkt, so wird diese vom oberen Cylinder entfernt, mit dem Glasstöpsel verschlossen und auf 15° C. temperiert. Je nachdem das Densimeter schwimmt oder nicht, kann man ersehen, ob der Wassergehalt die bestimmte Grenze überschritten hat oder nicht. (Arch. Hyg. **37**. 271—76. Hyg. Inst. Rom.) PROSKAUER.

Georg Lebbin, *Über ein neues Brotbereitungsverfahren.* Das den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung bildende neue Verf. der Mehlbereitung basiert auf der teilweisen Ausmahlung des Kornes in Verb. mit einer nassen Erschöpfung der reichlich abgesonderten Kleie nach dem Patente OTTO SCHILLER (DRP. 109 877). Das aus derartig gewonnenem Mehle erhaltene Brot ist von kräftig-aromatischem Geschmack u. ca. 20 Tage haltbar. Vf. teilt Analysen des sog. Schillerbrotes mit, sowie die Resultate von Ausnützungsverss., die gegenüber dem Kommisbrot einen ganz wesentlichen Vorzug ergaben. (Hygien. Rdsch. **10**. 409—15. Berlin.) PROSKAUER.

Marion und **Manget**, *Über den Säuregehalt des Mehles.* BALLAND hat zuerst darauf hingewiesen, daſs jedes Mehl sauer reagiert, und die Stärke der Rk. mit dem Alter des Mehles zunimmt. Die sauer reagierenden Bestandteile sind im Samenkorn ungleich verteilt, sie nehmen von der Mitte nach der Peripherie zu ab, der Keimling enthält die meiste S. ROESER schrieb die S. lediglich dem Fette und dessen Zersetzung zu.

Vff. haben die Frage nach der Herkunft der S. im Mehl wieder aufgenommen und gefunden, daſs die S. an erster Stelle vom Gluten herrührt, u. in diesem wieder das Gliadin die saure Rk. verursacht. In frischem Mehle bilden Gliadin u. Glutenin eine lockere Verb., aus welcher, da das letztere durch die Diastase leicht hydrolysiert wird, das Gliadin allmählich frei wird. Zur Bestimmung der S. ist das Verf. von BALLAND am meisten zu empfehlen. Man schüttelt das Mehl unter Zugabe von Glasperlen mit 95%ig. A. tüchtig durch, filtriert dann aber, statt absitzen zu lassen, da dieses zu lange dauert, und dadurch die Möglichkeit einer sekundären Säurebildung gegeben ist. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 164—72. 15/5. Bisquitfabrik Lefèvre-Utile.) WOY.

Analytische Chemie.

Theodor Lohnstein, *Ein neues Gärungssaccharometer für unverdünnte Harne.* Der kurze, zu einer Kugel erweiterte Schenkel des U-förmigen Glasgefäſses (Fig. 6) kann an seinem oberen Ende durch einen Glasstöpsel luftdicht abgeschlossen werden. Der Stöpsel selbst enthält seitlich eine Durchbohrung, die mit einer zweiten im Halse der Kugel *K* korrespondiert. Der Skalarahmen ist abnehmbar.

Zunächst gieſst man das dem App. beigegebene Hg in die Kugel, bringt genau 0,5 ccm des zu untersuchenden Harns mittels der zum App. gehörenden Pravazspritze und auf dieselbe Weise 1—2 Teilstriche einer Verreibung von Preſshefe mit dem 2—3fachen Volum W. auf das Hg und setzt den mit dem beigegebenen Dichtungsmittel aus gleichen Teilen gelbem Wachs und Vaseline eingefetteten Glasstöpsel ein, so, daſs die Öffnung des Stöpsels mit der des Halses in Verb. steht. Man befestigt jetzt die Skala, stellt das Hg in der Röhre *R*, event. durch Neigen des App. auf den Nullpunkt ein, dreht den Stopfen, so daſs die Kommunikation zwischen den beiden Öffnungen aufgehoben wird, und beschwert letzteren mit dem Gewicht *G*. Nun läſst man den Harn im Apparat vergären, was, wenn man diesen (ohne Skala) in ein 32—38° h. Wasserbad stellt, in 3—4 Stunden beendigt ist. Sobald der App. wieder auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt ist, liest man den Stand der Hg-Säule an beiden Skalen ab.

Die eine Skala gilt für 20, die andere für 35°; beide geben die kleinen Zuckergehalte direkt in Zehntelprozenten, die höheren (über 2%) in halben Prozenten an. Für genaue Berechnungen gilt die Formel:

$$p = p_{35} + \frac{p_{20} - p_{35}}{15} (35 - t),$$

in der p_{20} u. p_{35} die Ablesungen an den beiden Skalen und t die Temperatur des Raumes bedeuten. — Um den App. für eine neue Bestimmung gebrauchsfertig zu machen, entfernt man den hefetrüben Harn aus der Kugel durch einen Wattebausch, spritzt den Raum über dem Hg ein- bis zweimal mit W. aus und wiederholt die Prozedur mit dem Wattebausch. — Der App. ist von H. Noffke & Co., Berlin S, Ritterstraße 120, zum Preise von 12 Mark zu beziehen. (Allg. Med. Centr.-Ztg. **1899**. Nr. 101; Apoth.-Ztg. 15. 343. 23/5.) Düsterbehn.

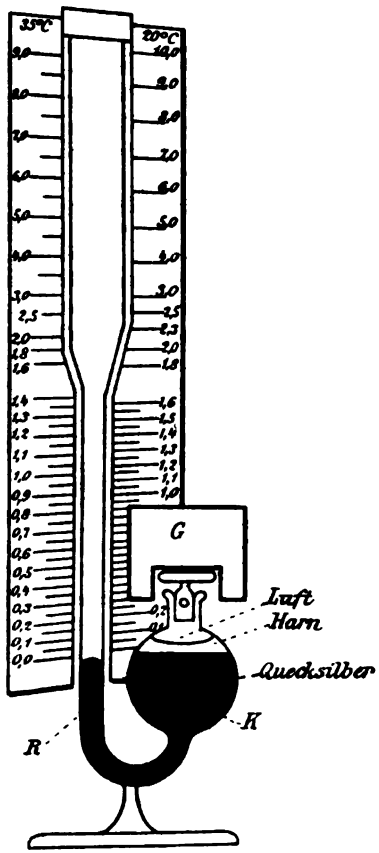


Fig. 6.

W. Autenrieth, *Zur Kenntnis des Indikators Luteol.* Vf. ergänzt seine Mitteilung Arch. der Pharm. **233**. 43; C. **95**. I. 854. Als Ausgangsmaterial dient Phenacetin. Man nitriert es zu Mononitrophenacetin, F. 103°, verseift zu o-Nitrophenetidin, F. 113°, reduziert zu m-Äthoxy-o-phenylendiamin, F. 72°, Kp. 294—296°, kondensiert mit Bzl. zu m-Äthoxydiphenylchinoxalin, F. 150°, chloriert mit PCl_5 im Kern und spaltet durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 180° Äthylchlorid ab. Den Rückstand löst man in NaOH, filtriert und fällt durch verd. Essigsäure oder HCl das o-Chlor-m-oxydiphenylchinoxalin, d. h. Luteol, aus. Benzoylluteol krystallisiert aus A. in weißen, silberglänzenden Blättchen, F. 192°, Acetylluteol in glänzenden Prismen.

Zur Reinigung l. man Luteol in sd. A., setzt zur h. Lsg. so viel W. zu, daß eine Opaleszenz entsteht, u. läßt ruhig auskrystallisieren. Luteol stellt feine, gelbe Nädelchen dar, F. 245°, unzers. sublimierbar, unl. in W., swl. in k. A., sl. in h. A., Ä., Chlf. Es wird von konz. Schwefelsäure gel., scheidet sich beim Verdünnen unzers. wieder ab, verhält sich hierbei also wie eine schwache Base. Andererseits ist es als Phenol eine ziemlich stark saure Verb., wird von Alkalien schon k. gel. mit intensiv gelber Farbe, bei Säureüberschuß fällt es aus, u. die Fl. wird farblos. Der Übergang ist sehr scharf, ohne Zwischenstadium.

Zur Herstellung einer Indikatorfl. löst man 1 Tl. Luteol in 500 Tln. A., nimmt für 50 ccm Fl. 4 Tropfen, bei mehr Fl. bis 8 Tropfen. Der Indikator ist gegen Alkalien sehr empfindlich, auch gegen NH_3, so daß er bei der Stickstoffbestimmung

nach KJELDAHL benutzt werden kann. Alkalicarbonate können in der Wärme direkt titriert werden. Für die Titration von Alkaloiden hat LINDE das Luteol für den empfindlichsten Indikator erklärt (Arch. der Pharm. **238**. 102; C. **1900**. I. 878). (Chem. Ztg. **24**. 453—55. 26/5.) WOY.

B. Neumann, *Über Elektroanalyse; Brauchbarkeit der in den letzten Jahren veröffentlichten Verfahren.* Verf. bietet eine Zusammenstellung der seit 1897 erschienen Arbeiten über Elektrolyse, namentlich in ihrer Anwendung zur Analyse. (Chem.-Ztg. **24**. 455—58. 26/5.) WOY.

L. Magnier de la Source, *Notwendige Maßregeln bei gewissen acidimetrischen Bestimmungen.* (Forts. von Ann. Chim. anal. appl. **5**. 121; C. **1900**. I. 1103.) — 3. Bei Bestimmung der freien S. hängt das Resultat sehr wesentlich von der Wahl des Indikators ab. Vf. erläutert das an einem praktischen Beispiel der Bestimmung der Gesamtsäure eines Weines. Hier variiert das Ergebnis der Titration, je nachdem man einen gegen S. oder Lauge empfindlichen Indikator nimmt. Erster Art ist Phenolphtaleïn, letztere sind der Weinfarbstoff selbst, Lackmus und Lackmoid. Die Titration mit diesen drei Indikatoren stimmt überein, mit Phenolphtaleïn erhält man fast 10% an vorhandener S. mehr. Nur bei dem letzteren Indikator sind alle im Wein vorhandenen sauer reagierenden Bestandteile thatsächlich neutralisiert. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 161—64. 15/5.) WOY.

Herm. Thiele und **R. Richter**, *Zur Titerstellung der Normalsäuren.* Vff. haben eine n. Salzsäure durch Soda, isländischen Kalkspat und Bestimmung des Cl als AgCl geprüft. Die Stellung mit Silber war gegen die beiden anderen etwas niedriger, die mit Kalkspat war aber um 2‰ höher, als die mit Soda. Die Soda war frei von nachweisbaren Verunreinigungen und war hinsichtlich der Erhitzung aufs vorsichtigste behandelt. Der Doppelspat konnte höchstens 0,02% Verunreinigungen haben, darunter etwas Strontium, aber kein Dicarbonat. Als Indikator diente Rosolsäure.

Vff. haben einen sureichenden Grund für die beobachtete Differenz nicht auffinden können. Es ist möglich, daſs das zur Berechnung benutzte Verhältnis $Na_2CO_3 : CaCO_3 = 106{,}1 : 100$ nicht richtig ist. Nachträglich wird darauf hingewiesen, daſs RICHARDS (C. **1900**. I. 745) das Atomgew. des Calciums zu 40,126 (O = 16) gefunden hat. Für obigen Kalkspat mit 0,02% Verunreinigungen würde hiernach das Äquivalent 100,19 betragen. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 486—89. 15/5. [März.] Dresden Chem. Lab. Dr. H. THIELE.) WOY.

Martin L. Griffin, *Die Bestimmung von Schwefeldioxyd in Sulfiten und Thiosulfaten mit Jod.* Bei der Bestimmung der SO_2 und ihrer Salze durch Titration mit $^1/_{10}$ n. Jodlsg. ist es zur Erzielung brauchbarer Resultate nach FRESENIUS u. a. nötig, die mit sauerstofffreiem W. stark verd. Lagg. in die überschüssige Jodlsg. einfließen zu lassen. Da die Ansichten verschiedener Autoren betreffs der bei dieser Bestimmung zu beobachtenden Einzelheiten ziemlich verschieden sind, so hat Vf. dieselbe in einer Reihe von Verss. nachgeprüft u. gefunden, daſs gewisse *Sulfite*, besonders diejenigen des Eisens u. Natriums, der Oxydation durch den Luftsauerstoff sehr leicht unterliegen, und daſs die SO_2 in diesen, wie GILES und SHEARER schon (J. Soc. Chem. Ind. **1884**. 197) empfohlen haben, deshalb ohne vorhergehende Lsg. oder Verdünnung durch Eintragen in einen Überschuſs von Jod bestimmt werden muſs; dagegen werden Calcium- und Magnesiumsulfite, schweflige S. und Natriumthiosulfat durch den Luftsauerstoff nicht in dem Maſse beeinfluſst, daſs die Genauigkeit der Resultate dadurch beeinträchtigt wird, gleichgültig ob dieselben zur Bestimmung der SO_2 mehr oder weniger verd. werden. — Um die Notwendigkeit,

Lagg. von SO_2 vor der Titration zu verd., zu erklären, nahmen BUNSEN u. a. eine Einw. der HJ auf die SO_2 oder H_2SO_4 an unter Abspaltung von J; Vf. zeigt, daſs eine solche Rk. bei den in Betracht kommenden Verdünnungen nicht nachzuweisen ist. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 321—23. April. [23/3.] New-York.) RUFF.

G. Meillère, *Bestimmung des Chlors im Magensaft.* Diese Best. umfaſst folgende Operationen. 1. Schleudern oder Filtrieren des Saftes u. Unters. des Nd. — 2. Best. des Säuregehaltes unter Anwendung von 10—20 ccm Saft mit Barytw. und Phenolphtaleïn. Resultat ausgedrückt in HCl. — 3. Best. des Gesamtchlorgehaltes: 10 ccm Magensaft werden unter Zusatz eines geringen Überschusses von $CaCO_3$ und 20 bis 50 ccm $Ca(NO_3)_2$-Lag. zur Trockne eingedampft und schwach geglüht. Bei Anwendung von $Ca(NO_3)_2$ erfolgt die Zerstörung der organ. Substanz bei niederer Temperatur. Der Rückstand wird mit W., welches mit Essigsäure angesäuert ist, aufgenommen und mit $AgNO_3$ titriert. — 4. Chlorgehalt des Trockenrückstandes. Die Verdampfung erfolgt im Vakuum und die Best. des Cl im Rückstande wie unter 3. beschrieben. 5. Chlorgehalt der Asche. Die Zerstörung der organ. Substanz erfolgt auch hier unter Zusatz von $Ca(NO_3)_2$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 404—5. 20/5.) HESSE.

E. Besemfelder, *Verfahren zum Aufschlieſsen schwer-, bezw. unlöslicher Verbindungen durch Erhitzen derselben mit Ammoniumsalzen in geschlossenem Gefäſse.* Ein Verf. zum Aufschlieſsen von Silikaten durch Erhitzen mit Ammonsalzen mit oder ohne Anwendung von Druck ist dem Vf. schon längere Zeit patentiert. Das neuerdings für BOULT geschützte Verf. weicht von dem des Vf.'s nur darin ab, daſs dabei der M. zur Verhütung der Überschreitung von 500° W. oder Wasserdampf beigemengt wird. (Chem.-Ztg. **24**. 421—22. 16/5.) BODLÄNDER.

V. Thomas, *Bestimmung des Thalliums.* Vf. benutzt zur Best. von Thallium Bromgold, bezw. Bromogoldsäure, um die Oxydulsalze zu Peroxyden zu oxydieren. Das Bromgold verliert durch die Reduktion 3 Atome Br und giebt einen Nd. von metallischem Gold, welches gewogen wird. Nach beendigter Reduktion entsprechen 2 Atome Gold 3 Atomen Thallium. Die in der Verb. vorhandene Menge Thallium wird erhalten, wenn man die gewogene Menge Au mit dem Faktor $\frac{3 \times 204}{2 \times 197}$ = 1,5533 multipliziert. Die Best. muſs mit solchen Mengen Thalliumsalz vorgenommen werden, daſs wenigstens 0,2—0,3 g Gold zur Wägung kommen. Die Bromgoldsäure wird durch Auflösen von Gold in gebromter HBr und Eindampfen auf dem Wasserbade gewonnen. (C. r. d. l'Arad. des sciences **130**. 1316—19. [14/5.*].) HESSE.

H. Caro, *Vorschriften für Untersuchung von Calciumcarbid.* Vf. berichtet über die vom deutschen Acetylenverein aufgestellten Vorschriften für Probenahme, Unsuch. und Bewertung von Calciumcarbid. Die Bestimmung der Acetylenausbeute ist durch Vergasung der gesamten entnommenen Probe in einem Einwurfapp. vorzunehmen, das entwickelte Gas entweder in einem Gasometer aufzufangen oder durch eine geaichte Experimentiergasuhr zu messen. Für die Unters. kleinerer Proben sind besondere Vorsichtsmaſsregeln vorgeschrieben. (Z. öffentl. Ch. **6**. 167—72. 15/5. [27/4.] Prüfungsstelle für Carbid und Acetylen. Berlin.) WOY.

André Mignot, *Volumetrische Bestimmung des Mangans in Roheisen, Guſseisen und Stahl.* Nach SCHNEIDER setzt sich eine salpetersaure Lag. von Mangan mit Wismuttetroxyd bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell zu Übermangansäure um, welche dann mit einer titrierten Lag. von H_2O_2 bestimmt werden kann. Vf. hat die Zuverlässigkeit dieser Methode seit Jahren erprobt. Das Wismuttetroxyd stellt man dadurch her, daſs man in einer eisernen Schale bei mäſsiger Hitze gleiche Teile Wismutsubnitrat und Kaliumchlorat, sowie die doppelte Menge Ätznatron

unter gutem Rühren zusammenschmilzt. Die braunrote Schmelze wird bis zur Entfernung der alkal. Rk. mit W. gewaschen, getrocknet und gepulvert.

Die zu untersuchende Substanz wird mit dem 25fachen Gewicht Salpetersäure, D. 1,20, gel., zum Sieden erhitzt, mit W. verd. und das 3fache Gewicht Wismuttetroxyd zugegeben. Die rosa gefärbte Fl. wird sorgfältig durch ein Abestfilter von der schwärzlichen Wismutausscheidung und dem Überschuſs des Tetroxyds abfiltriert und mit H_2O_2 titriert. Die Methode giebt im Vergleich mit den gewichtsanalytischen Bestimmungen sehr gute Übereinstimmung. Sie ist nicht anwendbar, wenn die Probe mehr als 1% Chrom enthält, da dessen Farbe sich bei dem sonst scharfen Umschlage störend bemerkbar macht. Löst sich die Probe nicht ohne weiteres in Salpetersäure, so kann man Königsw. anwenden, muſs dann aber das Chlor vollständig verjagen. (Ann. Chim. anal. appl. 5. 172—77. 15/5.) Woy.

Adolf Jolles, *Über eine schnelle und exakte Methode zum Nachweis von Quecksilber im Harne.* Vf. hat die Empfindlichkeit seiner Methode, die durch Verwendung von elektrolytisch vergoldetem Platinblech zur Amalgamierung (s. Vf. Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **44**. 159; C. **1900**. I. 924) bedeutend vereinfacht worden, durch Benutzung von H_2S-Wasser als Reagens zum Nachweis des Quecksilbers gesteigert.

Qualitativer Nachweis des Quecksilbers. 100—150 ccm Harn werden, mit 5—10 ccm konz. HCl erwärmt, portionenweise mit etwa 1,5—2 g Kaliumchlorat versetzt und so lange gekocht, bis kein Chlor mehr wahrnehmbar. Nach dem Auffüllen mit h. destilliertem W. bis zum ursprünglichen Volum wird in die Fl. das galvanisch vergoldete Platinwellblech (Bezugsquelle: W. C. Heraeus, Hanau) oder ein überall erhältliches vergoldetes Platinblech eingesenkt, etwas erwärmt, und das Erwärmen nach Zusatz von 30 ccm Zinnchlorürlsg. 15 Minuten fortgesetzt. (40 g Zinn werden in genügend konz. HCl unter Erwärmen gel., bis das ganze Sn gel. ist, und die mit etwas destilliertem W. verd. Lsg. nach dem Filtrieren auf 300 ccm aufgefüllt.) Das Platinblech wird alsdann herausgenommen, mit W. mehrmals abgespült, über einer möglichst flachen Schale mit w. verd. HNO_3 abgespritzt, in die HNO_3 gelegt und event. noch einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abspritzen der Platte mit etwas destilliertem W. wird die salpetersaure Lsg. auf ein Volum von 2—3 ccm eingedampft und zum Nachweis des Quecksilbers entweder mit einem gleichen Volum einer Zinnchlorürlsg. — Eintritt einer deutlichen Trübung bei Ggw. von Quecksilber- oder aber mit 2—3 ccm frisch hergestellten H_2S-Wassers — deutliche Braungelbfärbung — versetzt. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt für 100 ccm Harn bei Verwendung von Zinnchlorür bei 0,00016 g Hg, bei H_2S-Wasser bei 0,000066 g Hg.

Quantitative Quecksilberbestimmung. Dieselbe gelingt leicht auf kolorimetrischem Wege durch Vergleichung mit Sublimatlsgg. von bekanntem Quecksilbergehalt. Zu diesem Zwecke werden je 6 Röhrchen von gleicher Höhe u. Breite mit 2, 4, 6, 8, 10, 12 ccm einer Sublimatlsg. gefüllt, die in der Weise bereitet wird, daſs 50 ccm der Lsg., enthaltend 2,0504 mg $HgCl_2$, mit 10 ccm HNO_3 (1 : 10) auf ca. 20 ccm eingedampft u. mit destilliertem W. auf 50 ccm wieder aufgefüllt werden. Alsdann werden die 6 Röhrchen und ebenso 5 ccm der zu prüfenden Fl. in einem gleichen Röhrchen mit 10, 8, 6, 4, 2 ccm, resp. mit 7 ccm destilliertem W. verd. und dann mit je 3 ccm Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Nach sorgfältigem Umschütteln werden dann die Farbenintensitäten mit einander verglichen. — Bei der quantitativen Bestimmung von Hg im Harn wird man sich zweckmäſsig durch einen Vorversuch überzeugen, ob man die Platte mehrmals in die Fl. einzusenken hat, um das Hg vollständig abzuscheiden. Je nach der Menge des Hg wird man zur kolorimetrischen Bestimmung statt 300 ccm nur 150, 100 oder 50 ccm Harn verwenden, auf ca. 300 ccm

verdünnen, in gleicher Weise mit 10 ccm konz. HCl und 2—5 g $KClO_3$ versetzen, die Fl. zur Vertreibung des Chlors erwärmen und nach dem Einsenken der Platte und nach Hinzufügung von 30 ccm der Zinnchlorürlsg. ca. 20 Minuten mäfsig auf dem Drahtnetz erhitzen. Die Platte wird nach dem Herausnehmen mit W. abgespült, in einer flachen Glasschale mit 100 ccm HNO_3 (1 : 10) bis zur Entweichung von HNO_3-Dämpfen erwärmt, alsdann vorsichtig mit W. abgespritzt u. der Schaleninhalt schliefslich in einen Mefskolben gespült u. auf 50 ccm aufgefüllt. Von dieser Lsg. werden je 5 ccm zur kolorimetrischen Bestimmung verwendet, und teilt Vf. verschiedene Beleganalysen mit, die sich auf diverse normale Harne beziehen, die mit bestimmten Mengen von Sublimatlsgg. versetzt waren. Aus den Versuchsergebnissen erweist sich die praktische Brauchbarkeit u. Zuverlässigkeit der beschriebenen Methode. (Monatshefte f. Chemie **21**. 352—60. 17/5. [1/3.*].) ROTH.

Fr. Faktor, *Über die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Wismutsalze. Beitrag zur quantitativen chemischen Analyse.* Wismutsalze werden aus neutraler, w. Lsg. durch Natriumthiosulfatlsg. quantitativ als Sulfid gefällt:

$$2Bi(NO_3)_3 + 3Na_2S_2O_3 + 3H_2O = Bi_2S_3 + 6NaNO_3 + 3H_2SO_4.$$

Neutrale Eisenoxydsalzlsgg. werden durch Natriumthiosulfat zunächst violett gefärbt, nehmen aber bald, je nach der Konzentration, eine gelbe bis braunrote Färbung an, die sich auch durch längeres Kochen der Fl. nicht ändert. Setzt man dagegen zur k. Eisenoxydsalzlsg. Natriumthiosulfat und etwas NH_3, so fällt ein grünlichschwarzer Nd. aus, der durch längeres Kochen in schwarzbraunes, körniges *Eisenoxydulhydrat* übergeht. Die Fällung ist anscheinend keine vollständige. (Pharm. Post **33**. 301. 20/5. Prag.) DÜSTERBEHN.

G. Wesenberg, *Die Ehrlich'sche Diazoreaktion.* Als Reagens für die EHRLICH'sche Diazork. (vgl. EHRLICH: C. **83**. 428) finden heute meist die beiden folgenden Lsgg. Verwendung: Diazoreagens I., bestehend aus 1 g Sulfanilsäure, 50 g konz. HCl, gel. in W. zu 1000 ccm. Diazoreagens II., bestehend aus einer 0,5%igen wss. Natriumnitritlsg. Beim Gebrauch werden 100 ccm der Lsg. I. mit 2 ccm der Lsg. II. gemischt, 10 ccm des zu untersuchenden Harns mit 10 ccm der Reagensmischung versetzt, nach dem Umschütteln zur Fl. 2,5 ccm Ammoniak auf einmal hinzugefügt; sodann wird kräftig geschüttelt. Läfst man bei positiv ausgefallener Rk. (l. c.) die rotgefärbte Fl. bei Luftzutritt etwa 24 Stunden stehen, so hat sich der Farbstoff als grüner Nd. abgeschieden. Dieser Nd., der den Unterss. von WOLF zufolge (Wien. klin. Wchschr. **1898**. 703) aus gelb gefärbtem Tripelphosphat und dunkelgefärbtem, harnsaurem Ammon besteht, und dessen B. an die Ggw. von harnsaurem Ammon gebunden ist, bleibt indessen bei Tuberkulose trotz positiv ausgefallener Diazork. sehr oft aus.

Von empfohlenen Modifikationen der Reagenzes kommt aufser unnötigen, bis zu 5 g betragenden Steigerungen der Sulfanilsäuremenge nur der Ersatz dieser S. durch 0,5 g p-Amidoacetophenon *(Ehrlich-Friedenwald'sches Reagens)* in Frage (vgl. auch LAMANNA (Boll. Chim. Farm. **38**. 569; C. **99**. II. 793). Vf. macht an dieser Stelle ausdrücklich darauf aufmerksam, dafs jede willkürliche Änderung in den Mengenverhältnissen des Reagenzes zu vermeiden ist. — Die sich beim Eintreten der Diazork. abspielenden Vorgänge sind noch nicht aufgeklärt. Vgl. hierzu BRIEGER: C. **1900**. I. 373. P. CLEMENS: C. **99**. II. 1028. KROKIEWICZ: C. **98**. I. 905. — Vf. erörtert sodann die Frage, bei welchen Krankheiten sich die Diazork. im Harn findet, und wie ihr Auftreten oder Fehlen diagnostisch oder prognostisch zu verwerten ist. — Schliefslich erwähnt Vf., dafs durch einige Arzneimittel, z. B. 0,1 g Naphtalin, eine Diazork. künstlich hervorgerufen werden kann, während sie durch andere Mittel, z. B. durch Tanninpräparate, scheinbar zum Verschwinden gebracht wird. — Bili-

rubinhaltiger Harn giebt mit dem Reagens ebenfalls eine Rotfärbung; eine Verwechselung der Bilirubinfärbung mit der EHRLICH'schen Rk. kann durch vorherige Entfernung des Bilirubins durch Tierkohle oder Bleizucker vermieden werden. — Am Schluſs der Abhandlung findet sich eine Zusammenstellung der einschlägigen Litteratur. (Apoth.-Ztg. **15**. 326—28. 16/5. Elberfeld.) DÜSTERBEHN.

G. Halphen, *Der Nachweis fremder Farbstoffe in Tomatenkonserven.* 1. Teerfarbstoffe. Das üblichste Verf., die Konserven in saurer oder ammoniakalischer Lsg. mit Amylalkohol auszuschütteln, ist nicht zuverlässig. Der Farbstoff findet sich öfters in unl. Zustande als Lack vor, teils kommen die Konserven mit dem Amylalkohol in nicht genügend innige Berührung. Die Ergebnisse werden sicherer, wenn man die Substanz vorher unter Zusatz von Sand oder Kieselsäure trocknet. Vf. hat gefunden, daſs die Lsg. der Farbstoffe sehr gut erfolgt, wenn man die getrocknete Substanz mit Eg. durchtränkt und dann mit 90%igem Äthylalkohol ausschüttelt. Man filtriert durch ein Faltenfilter, verd. mit dem 10fachen Vol. W. und färbt mit ausgekochter Seide aus, indem man mindestens $^1/_4$ Stunde im Kochen erhält. Sind Teerfarbstoffe nicht vorhanden, so werden die Fäden höchstens schwach gelblich oder bräunlich, nicht aber im geringsten rot oder rosa, was anderen Falls in starkem Grade eintritt.

2. Kochenille. Dieser Farbstoff kommt immer in Form eines Lackes vor. Die unter Zusatz von Kieselsäure auf dem Wasserbade zur Trockne gebrachte M. wird mit HCl durchträukt und nach 10 Minuten mit dem doppelten Vol. 90%igem A. ausgeschüttelt. Das Filtrat verd. man mit dem 10fachen Vol. W., setzt soviel Amylalkohol zu, daſs sich von ihm mindestens 5 ccm abscheiden, und zieht die wss. Schicht ab. Zum Amylalkohol giebt man $1^1/_2$ Vol. CS_2 und 4—5 Vol. Wasser, schwenkt, läſst absitzen, zieht die untere Schicht von CS_2 und Amylalkohol ab und filtriert die wss. Schicht durch ein angefeuchtetes Filter. Bei Ggw. von Kochenille ist das Filtrat mehr oder weniger gelbrot gefärbt, wird aber beim Ausschütteln mit Amylalkohol farblos. Die amylalkohol. Lsg. giebt mit einem Tropfen einer konz. wss. Lsg. von neutralem Uranacetat eine charakteristische Grünfärbung. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 177— 79. 15/5.) WOY.

Adolf Jolles, *Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure mit besonderer Berücksichtigung der Harnsäurebestimmung im Harne.* (Monatshefte f. Chemie **21**. 319—51. — C. **1900**. I. 1105.) ROTH.

E. Pflüger, *Die Bestimmung des Glykogens nach A. E. Austin.* Bei dem Verf. von AUSTIN (VIRCHOW's Arch. **150**. 185; C. **97**. II. 1062) wird der Organbrei zunächst mit W. ausgekocht und dann mit Pepsin verdaut. Das Glykogen wird sowohl aus dem wss. Auszug, als auch aus der durch Verdauung erhaltenen Lsg. und dem Rückstand, der nach KÜLZ mit Kalilauge gekocht wird, nach Ausfällen mit dem BRÜCKE'schen Reagens bestimmt. Vf. zeigt, daſs das von AUSTIN verwendete FINZELBERG'sche Pepsin sehr wechselnde Mengen von Glykogen oder einem sehr ähnlichen Polysaccharid enthält. Mit der Methode von AUSTIN werden ebenso wie mit der von KÜLZ zu niedrige Werte erhalten. Ferner wurde das nach AUSTIN dargestellte Glykogen stets stickstoffhaltig gefunden. Die Methode von AUSTIN ist demnach nicht genau und nur bei vergleichenden Bestimmungen unter Verwendung der gleichen Mengen desselben Pepsinpräparats zu benutzen. (PFLÜGER's Arch. **80**. 351—69. 31/5. Bonn. Physiol. Lab. d. Univ.) SIEGFRIED.

H. Pellet, *Zur Bestimmung reduzierender Zucker durch Wägung des ausgeschiedenen Kupfers als Kupferoxyd.* Gegenüber einer disbezüglichen Notiz von BOLM weist Vf. darauf hin, daſs er diese Wägungsform schon vor 1890 empfohlen hat.

Die Oxydation sollte jedoch nur in einer Muffel stattfinden, um den Einfluſs reduzierender Gase auszuschlieſsen. Bekanntlich absorbiert glühendes Platin Wasserstoff. Vf. ist mit Ausarbeitung einer Reduktionsmethode beschäftigt, welche sich namentlich auf die Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker anwenden läſst. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 180—81. 15/5.) Woy.

X. Rocques, *Polarimetrische Bestimmung von Zucker in Wein.* Vf. bespricht den Einfluſs des Bleiessigs auf die optischen Eigenschaften der Lävulose, bezw. des Invertzuckers und bestätigt die Arbeiten von Swoboda und Pellet, daſs Bleisalze in alkalischer Lsg. die Drehkraft stark vermindern, ja in eine Rechtsdrehung übergehen lassen, dagegen in saurer Lsg. ohne Einw. sind. Vf. empfiehlt Klärung des Weines mit nur so viel Bleiessig, daſs saure Rk. bestehen bleibt. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 182—86. 15/5.) Woy.

H. Droop Richmond und **J. Bristowe P. Harrison**, *Zur Untersuchung von saurer Milch.* 1. Die Bestimmung der D. von saurer Milch. Das hierzu von Weibull (Chem.-Ztg. **17**. 1679; C. **94**. I. 116) angegebene Verf., Zusatz von konz. NH_3, hat sich sehr gut bewährt. Vff. geben zu je 100 ccm Milch 5 ccm NH_3 und bringen, je nach der Stärke des NH_3, eine Korrektur von 0,0065—0,0070 an. De Koningh hat (Analyst **24**. 142; C. **99**. II. 230) die Verwendung einer auf D. 1,030 gestellten Ätznatronlsg. empfohlen und beobachtete hierbei eine konstante Erniedrigung der D. des Gemisches gegen die berechnete Gröſse um 0,0008. Den Grund hierfür suchte er in dem Unlöslichwerden von Phosphaten. Vff. weisen nach, daſs diese Erniedrigung nicht konstant ist, sondern von dem Säuregrade der Milch abhängt. Indem sie verd. Lsgg. verschiedener anorganischer und organischer SS. mit NH_3 und Ätznatron absättigen, studieren sie die Änderung der D. des Gemisches. Bei Zusatz von NH_3 weicht die berechnete D. des Gemisches von der gefundenen nur unwesentlich ab, bei Zusatz von NaOH steigt die Differenz mit der Stärke der Säure. Bei Milch bedingt jeder Säuregrad bei Zusatz der NaOH-Lsg. eine Erniedrigung der gefundenen D. gegen die berechnete um 0,00002. Vff. ziehen wegen dieses Verhaltens die Weibull'sche Methode vor.

2. Über den Punkt, bei welchem Milch als sauer zu betrachten ist, und das Verhalten von Milch mit Konservierungsmitteln. Über den Säuregehalt, bei welchem Milch durch Aufkochen zusammenläuft, finden sich recht abweichende Angaben. Nach Vff.'s Verss. tritt Koagulation bei etwa 33 Säuregraden ein, also bei einem Säurezuwachs von 13°, da frische Milch meist 20° hat. Freiwillige Gerinnung tritt bei etwa 85° ein, also einem Säurezuwachs von 65°. Versetzt man eine Milch mit $^1/_{10}$ n. SS., so werden bis zum Eintritt des Zusammenlaufens beim Aufkochen sehr verschiedene Mengen S. nötig. Von HCl werden 8,6, von H_2SO_4 8,8, von Milchsäure 9,7, von Oxalsäure 28—29 ccm $^1/_{10}$ n. S. verbraucht.

Die saure Rk. frischer Milch wird ausschlieſslich durch Phosphate bedingt. Da von Milchsäure ein Zusatz von 9,7 ccm zur Koagulierung genügt, die Milch aber einen Säurezuwachs von 13 nötig hatte, so scheinen sich in der Milch auch schwächere SS. zu bilden, darunter vermutlich CO_2. Zum Eintritt des Gerinnens scheint nötig zu sein, daſs Caseïn und Albumin, welche die Rolle schwacher SS. spielen, aus ihren salzartigen Verbb. ausgeschieden werden. Beim Aufkochen koaguliert das Albumin, bei der freiwilligen Gerinnung das Caseïn.

Vff., haben ferner Verss. angestellt, in welcher Weise Konservierungsmittel auf Höhe und Schnelligkeit der Säuerung der Milch einwirken. Bei Verwendung eines Gemisches von 1 Tl. Borax und 3 Tln. Borsäure mit einem Gehalte von 56,3% B_2O_3 wuchs die Acidität der Milch bei Zusatz von 0,05% von 19,7° auf 25,3°, bei Zusatz von 0,10% auf 31,3°. Die Säureb. wird bei mittleren Temperaturen sehr erheblich verlangsamt. Bei heiſsem Wetter dagegen nützen geringe Zusätze verhält-

nismäfsig nur wenig. Im Hochsommer müfste ein wirksamer Zusatz sich auf mindestens 0,09% Borsäure oder 0,004% Formaldehyd belaufen. (The Analyst **25**. 116—124. Mai. [7/2.].) Woy.

C. Estcourt, *Vergleich von Butterproben aus verschiedenen Ländern.* Vf. stellt seine Analysen von 250 Butterproben aus Finnland, Dänemark, Irland, Schweden, Canada und Deutschland zusammen. Er hat auf W., Konservierungsmittel und die Reichert'sche Zahl geprüft. Der Wassergehalt bewegte sich von 8—20%. Die Proben waren nur ganz vereinzelt mit Borsäure konserviert, mit Ausnahme der irländischen Proben, von denen unter 37 nur 2 nicht Borsäure enthielten. Die Reichert'schen Zahlen waren normal bis auf 2 und gingen von 12,5 bis 17,6. (The Analyst. **25**. 113—16. Mai. [7/2.].) Woy.

Rowland Williams, *Jod- und Bromzahlen von Ölen u. Fetten.* Vf. teilt seine Erfahrungen mit beim Gebrauche von Wijs Lsg. von Chlorjod in Eg., die dieselbe zur Bestimmung der Jodzahl durchaus empfehlenswert erscheinen lassen. Zur Bestimmung der Bromzahl empfiehlt Vf. das Verf. von Hehner u. Mitchell u. giebt einige Daten für das jüngst veröffentlichte von Parker Mac Ilhiney (C. **1900**. I. 377), aus denen hervorgeht, dafs es für einige Öle u. Fette unwesentlich ist, ob man die Brom- oder Jodzahl ermittelt, während z. B. bei Leinöl es kaum möglich ist, selbst durch sehr grofsen Bromüberschufs, die aus den Jodzahlen theoretisch sich berechnenden Werte zu erreichen. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 300—1. April. [28/2.] Liverpool.) Ruff.

Parker C. Mac Ilhiney, *Bemerkungen zur Analyse von Leinöl.* Eine Beimengung von flüchtigen (Benzin, Terpentin) und unverseifbaren Bestandteilen im *Leinöl* läfst sich Dank dessen Nichtflüchtigkeit bei 100° und dessen völliger Verseifbarkeit leicht erkennen. Die Bromierung nach Vf.'s Verf. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 1084; C. **1900**. I. 377) giebt in der Bromadditions- und -substitutionszahl zwei weitere Werte, fremde Öle und besonders Harze und Terpentin aufzufinden, u. zwar leichter denn mit Hilfe der Hübl'schen Jodzahl. Die Säurezahl zeigt, wenn zu hoch, gleichfalls eine Verunreinigung mit Harz an, erlaubt aber keine Berechnung derselben, da deren Werte an sich schon sehr verschieden sein können. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 320—21. April. [23/3.] New-York.) Ruff.

Lindet, *Neues Verf. zur Fettbestimmung in den Molkereiprodukten.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 409—13. 20/5. C. **1900**. I. 1108.) Hesse.

Bibliographie.

Abegg, R., Anleitung zur Berechnung volumetrischer Analysen. Breslau 1900. 8. 16 SS. Mark 0,50.

Abegg, R., und Herz, W., Chemisches Praktikum. Experimentelle Einführung in präparative und analytische Arbeiten auf physikalisch-chemischer Grundlage. Göttingen 1900. 8. 14 SS. mit 3 Tabellen. Leinenband. Mark 3,60.

Allen, A. H., Commercial Organic Analysis. Treatise on the properties, modes of assaying and proximate analytical examination of the various organic Chemicals and Products employed in the Arts, Manufactures, Medicine etc. 3. edition, with revisions and additions by the author and H. Leffmann. (4 volumes.) Vol II. Part 2: Hydrocarbons, Petroleum and Coal-tar Products, Asphalt, Phenols and Creosotes. London 1900. roy. 8. VIII and 330 pg. with 17 figures. cloth Mark 14,50.

Vol. II, in 2 parts, 1899—1900. 397 and 338 pg. with illustrations. cloth. Mark 29. — Vol. I. 1898. with illustrations. cloth. Mark. 18,50.

Askinson, G. W., Die Fabrikation der ätherischen Öle. 2., vermehrte und verbesserte Auflage. Wien 1900. 8. 208 SS. mit 37 Abbildungen. Mark 3.

Beckert, T., Leitfaden zur Eisenhüttenkunde. 2., vollständig umgearbeitete Auflage. (3 Teile.) Teil III: Metallurgische Technologie. Unter Mitwirkung von BROVOT. Berlin 1900. gr. 8. VIII und 290 SS. mit 11 Tafeln und 267 Abbildungen. Mark 8.

Teil I: Feuerungskunde. 1898. 184 SS. 129 Abbildungen. Mark 4. — Teil II (Hüttenkunde) erscheint demnächst.

Bottler, M., Die vegetabilischen Faserstoffe. Hilfs- und Handbuch für die Praxis, umfassend Vorkommen, Gewinnung, Eigenschaften und technische Verwertung sowie Bleichen und Färben pflanzlicher Faserstoffe. Wien 1900. 8. VIII und 250 SS. mit 21 Abbildungen. Mark 4.

Briggs, W., and Stewart, R. W., Advanced practical Inorganic Chemistry. London 1900. 8. 148 pg. with figures. cloth. Mark 2,20.

Brunck, O., Die chemische Untersuchung der Grubenwetter. Kurzgefaßte Anleitung zur Ausführung von Wetteranalysen nach einfachen Methoden. Freiburg 1900. 8. m. 20 Abbildungen. Mark 3.

Bürgi, J., Die Fabrikation der kohlensauren Getränke. Zürich 1900. Lex. 8. ca. 36 SS. mit 17 Abbildungen. Mark 1,50.

Collins, H. F., Metallurgy of Lead and Silver. Edited by W. C. ROBERTS-AUSTEN. Part. II: Silver. Sources and treatment of ores, refining of bullion etc. London 1900. 8. 368 pg. with illustrations. cloth. Mark 16,50.

The complete work, 2 volumes, 1899—1900. 384 and 368 pg. with illustrations. cloth. Mark 33.

Gattermann, L., Die Praxis des organischen Chemikers. 4., vermehrte und verbesserte Auflage. Leipzig 1900. gr. 8. XII und 338 SS. mit 91 Holzschnitten. Leinenband. Mark 6,80.

Grawinkel, C., und Strecker, K., Hilfsbuch für die Elektrotechnik. 6., vermehrte und verbesserte Auflage, bearbeitet von K. STRECKER. Berlin 1900. 8. X u. 732 SS. mit 330 Abbildungen. Leinenband. Mark 12.

Guttmann, O., Schieß- und Sprengmittel. Braunschweig 1900. gr. 8. VIII und 248 SS. mit 88 Holzschnitten. Mark 8.

Hagemann, H. A., Über Volumenänderungen bei chemischen Prozessen der festen und flüssigen Elemente. Berlin 1900. 8. 16 SS. Mark 0,60.

Henry, L., Une page de l'histoire de la Chimie générale en Belgique: **Stas** et les lois des poids. Bruxelles (Bull. Acad.) 1899. gr. in-8. 43 pg. av. 1 portrait. Mark 2.

Herzfeld, H., Beer und Matzdorff, Repetitorium der Chemie, Physik, Pharmakognosie und Botanik, für Apotheker, Mediziner, Chemiker etc. 2 Abteilungen. Berlin 1900. 8. Mark 5,50.

Einzeln: Abteil. I: Chemie und Physik. Mark 3. — Abteil. II: Pharmakognosie und Botanik. Mark 3.

Hoyer, E. v., Die Verarbeitung der Faserstoffe (Spinnerei, Weberei, Papierfabrikation.) 3. Auflage. Wiesbaden 1900. gr. 8. X und 499 SS. mit 4 Tafeln und 247 Holzschnitten. Mark 12.

Hubbard, E., Die Verwertung der Holzabfälle. 2., vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Wien 1900. 8. 224 SS. mit 50 Abbildungen. Mark 3.

Ingle, H. and H., Chemistry of Fire and Fire-extinction. Handbook for Insurance Surveyors and all interested in Fire-risks. London 1900. 8. 300 pg. cloth. Mark 9,50.

Jahrbuch, Technisch-chemisches, 1898—1899. Ein Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie. Herausgegeben von R. BIEDERMANN. Jahrgang 21. Berlin 1900. 8. VIII und 583 SS. mit 169 Holzschnitten. — Leinenband. Mark 15

Jahresbericht, R. v. WAGNER's, über die Leistungen der Chemischen Technologie, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik, fortgesetzt von F. FISCHER. Jahrgang 45 (Neue Folge. Jahrgang 30): 1899. Leipzig 1900. gr. 8. mit Abbildungen. Mark 24.

Jaubert, G. F., Produits aromatiques artificiels et naturels. Paris 1900. 8. 169 pg. Mark 2,20.

Jones, H. C., Theory of the electrolytic Dissociation and some of its Applications. New-York 1900. 8. XII and 289 pg. with 9 figures. cloth. Mark 8,40.

Klein, F., Über die Neueinrichtungen für Elektrotechnik und allgemeine technische Physik an der Universität Göttingen. Mit einer Antwort auf die von Slaby im Preußischen Herrenhause gehaltene Rede. Leipzig 1900. gr. 8. 23 SS. Mark 0,60.

Küster, F. W., Logarithmische Rechentafeln für Chemiker. 2., vollständig neu bearbeitete und erweiterte Auflage. Leipzig 1900. 8. 75 SS. Leinenband. Mark 2.

Lockyer, N., Inorganic Evolution as studied by Spectrum Analysis. London 1900. roy. 8. 208 pg. cloth. Mark 4,20.

Mellmann, P., Chemie des täglichen wirtschaftlichen Lebens. Leipzig 1900. gr. 8. X und 169 SS. Leinenband. Mark 2,75.

Montpillard, F., La Microphotographie. Paris 1900. gr. in-8. 21 pg. av. 3 planches coloriées. Mark 2.

Perl, E., Die Beleuchtungsstoffe und deren Fabrikation. 2., sehr vermehrte Auflage. Wien 1900. 8. 160 SS. mit 22 Abbildungen. Mark 2.

Poole, H., The calorific Power of Fuels. With a collection of Auxiliary Tables, and Tables showing the Heat of Combustion of Fuels, solid, liquid and gaseous. 2. edition, revised and enlarged. New-York 1900. 8. XIV and 276 pg. with 40 figures. cloth. Mark 15.

Salkowski, E., Praktikum der physiologischen und pathologischen Chemie, nebst einer Anleitung zur anorganischen Analyse für Mediziner. 2., vermehrte Auflage. Berlin 1900. 8. XIV und 310 SS. mit 1 kolorierten Spektraltafel und 10 Abbildungen. Leinenband. Mark 8.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. AHRENS. Band V. Heft 3—5: **Kröhnke, O.**, Die Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke. Stuttgart 1900. gr. 8. IV und 138 SS. mit 33 Abbildungen. Mark 3,60.

Schäfer, F., Die neuen Konkurrenten des Steinkohlengases auf dem Gebiete der zentralen Licht-, Kraft- und Wärmeversorgung (Acetylen, Wassergas, Luftgas). München 1900. gr. 8. 15 SS. Mark 0,50.

Seegen, J., Die Zuckerbildung im Tierkörper, ihr Umfang und ihre Bedeutung. 2. Auflage. Berlin 1900. gr. 8. X und 282 SS. Mark 7.

Villard, P., Le rôle des diverses radiations en Photographie. Paris 1899. 8. 18 pg. av. 8 figures. Mark 1.

Wetzel, C., Die Herstellung großer Glaskörper bis zu den neuesten Fortschritten. Wien 1900. 8. 240 SS. mit 104 Abbildungen. Mark 4.

Winkler, C., Wann endet das Zeitalter der Verbrennung? Freiburg 1900. 8. Mark 0,60.

Schluß der Redaktion: den 18. Juni 1900.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

„Der neben der Klassenzahl angegebene Buchstabe bezeichnet die durch die neue Klasseneinteilung vom 1. Juni d. J. ab eingeführte Unterklasse, zu welcher die Anmeldung gehört."

Klasse: 25. Juni 1900.

4f. D. 9661. **Glühkörper**, Verfahren zur Herstellung von — durch Verwendung höher oxydierter Thoriumsalze. Dr. Paul Drossbach, Kleinschirma b. Freiberg i. S. 4/8. 99.

12i. H. 19731. **Eisenerze**, Verfahren und Apparat zur Nutzbarmachung der bei Hochofen-Prozessen durch Reduktion der — ausgefällten Abfallprodukte. Hermann L. Hartenstein, Bellaire, Belmont County, Ohio, u. George A. Weber, Chicago, Ill., V. St. A. 4/1. 98.

12o. C. 8397. **Dimethyläthylcarbinol-chloral**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Patent 99469. Kalle & Co, Biebrich a. Rh. 13/7. 99.

12o. K. 19118. **Dimethyläthylcarbinol-chloral**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Patent 99469. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 26/10. 99.

12o. L. 11610. **Benzaldehyd-o-sulfosäuren**, Verfahren zur Darstellung substituierter —. Levinstein Limited, Crumpsall Vale Chemical Works, Manchester. 18/9. 97.

12p. T. 6798. **Guanidin- und Pyrimidinderivat**, Verfahren zur Darstellung eines —. Dr. Wilhelm Traube, Berlin. 19/2. 1900.

d. R. 13598. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines schwarzen —. Dr. Chr. Rudolph, Offenbach a. M. 14/10. 99.

23d. P. 10843. **Acetylen**, Verfahren zur Reinigung von —. Dr. Josef Paul, Nürnberg 29/7. 99.

57b. A. 6330. **Halogensilber-Emulsionen**, Verfahren zur Herstellung von —. Dr. Richard Abegg, Breslau und Karl Hellwig, Göttingen. 22/3. 99.

28. Juni 1900.

8i. A. 6850. **Mercerisieren** unter Anwendung von Schwefelkohlenstoff. H. E. Aykroyd, Ilkley und P. Krais, Bradford. 15/12. 99.

8k. B. 25742. **Indigo**, Verfahren zur Herstellung von fein verteiltem, in der Küpe leicht löslichem —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 29/10. 99.

8k. B. 26203. **Schwefelfarben**, Verfahren zur Herstellung klarer und lebhafter Farben sogenannter — auf Wolle. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 16/1. 1900.

12d. A. 6410. **Schlitzfilter** für die Verwendung körnigen Filtermaterials. Aplerbecker Hütte, Brügmann, Weyland & Co., Aplerbeck. 28/4. 99.

12d. H. 22613. **Flüssigkeitsfilter**. Ernst de Haas, Pankow b. Berlin. 18/8. 99

12i. C. 8177. **Sulfat und Chlor**, Verfahren zur Darstellung von — aus Chloriden. Dr. Adolf Clemm, Mannheim. 6/4. 99.

12o. B. 24900. **Ameisensäure**, Verfahren zur Darstellung von Estern und Amiden der —. Auguste Béhal, Paris. 7/6. 99.

12o. G. 14060. **Thioamide**, Verfahren zur Darstellung von — aus Hydrocyancarbodialphylimiden; Zus. z. Anm. G. 13942. Joh. Rud. Geigy & Co., Basel. 11/12. 99.

12p. G. 14059. **α-Isatinanilid**, Verfahren zur Darstellung von Homologen des —; Zus. z. Anm. G. 13943. Joh. Rud. Geigy & Co., Basel. 11/12. 99.

12q. B. 25899. **Phenole**, Verfahren zur Darstellung von Schwefligsäureestern aromatischer —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 20/11. 99.

22d. D. 9902. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung schwefelhaltig. Dr. C. Dreher, Freiburg i. B. 13/6. 99.

22d. V. 2918. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung substantiver — für Baumwolle. Deutsche Vidal-Farbstoff-Aktiengesellsch., Koblenz. 10/6. 97.

48a. R. 13159. **Aluminium**, Verfahren zum galvanischen Plattieren von —. Michael Bartholomew Ryan, London. 29/5. 99.

Chemiker, Dr. phil., z. Zt. beim Militär, bereits in **Untersuchungsamt** thätig, **sucht** per 1. Oktober **Stellung,** am liebsten in der **Technik.** Offerten sub **F. M. G. 937** erbeten an **Rudolf Mosse, Frankfurt a. M.**

Otto Kuhn, Leipzig, Neumarkt 31 sucht zu kaufen: **Journal f. prakt. Chemie** Bd. 1—108 und N. F. Bd. 1—50 nebst Reg.

Caseïn

mehrere Qualitäten besonders preiswerth.
D. Müller & Co., Hamburg.

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Soeben erschien:

Hardin, W. L., Die Verflüssigung der Gase. Uebersetzt von Prof. Dr. J. Traube. Mit 42 Abbildungen. 8°. geh. M. 6.—.

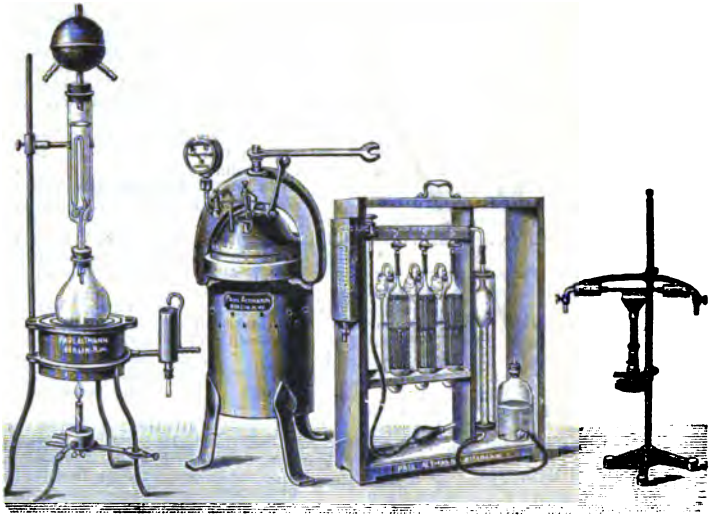
Nernst, Prof. Dr. W., Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik. **Dritte Auflage.** Mit 86 in den Text gedruckten Abbildungen. gr. 8°. geh. M. 16.—; in Leinwand geb. M. 17.20.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Schutz-Brillen.

Stroofsche Normal-Schutzbrille D. R. G. M. 120381/82 mit Berufsarten angepasst. den Blechgehäuse mit Blech-Muster in Etui gegen Mk. **1.40** in Baar.

J. G. Eisel jr., Griesheim a. M.

Universal-Schieber-Schutzbrille D. R. G. M. 132601 u. D. R. P. a. für grossen Widerstand etc. gegen Einsend. v. Mk. 1.70, für Rauch, Staub, gift. Gase etc. gegen Mk. 2.70 in Baar.

Preisgekrönt vom Verband der deutschen Berufsgenossenschaften. In Leipzig mit der silbernen, in Hannover mit der goldenen Medaille ausgezeichnet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 2.
S. 73—152.

Chemisches Central-Blatt.

1900. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in **Leipzig**, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Haefcke in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Prag. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. O. Lohse u. P. Thomaschewski, Neue Asbestfilterröhrchen 73. — G. Ambühl, Ein neuer Apparat zur Ätherdestillation 73. — F. W. Braun, Verbindungsstück für Gummischläuche 73. — Theodore William Richards, Methode zur Aichung von Gewichten 74. — C. N. Riiber, Ein neuer Sublimationsapparat 74.

Allgemeine und physikalische Chemie. B. Moritz, Über Elektrolyse etc. 75. — A. Thiel, Umkehrbare Elektroden zweier Art etc. 75. — W. L. Hildburgh, Ein neues elektrolytisches Element etc. 75. — J. Livingston R. Morgan u. W. L. Hildburgh, Verfahren zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit mit Gleichstrominstrumenten 76. — J. MacGregor, Über die Möglichkeit, die Ergebnisse der Elektrolyse in Lagg. zu berechnen, die zwei Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion enthalten 77. — J. A. Le Bel, Über die Bedingungen für die Stabilität des Drehungsvermögens 77. — F. Giesel, Über radioaktives Barium und Polonium 77. — De Forcrand, Über die Dihydroxylate 78. — Berthelot, Thermochemische Bestimmungen: Amygdalin, Cholalsäure, Coniciu 78. — Berthelot und Delépine, Thermochemie der Milchsäure 78. — Berthelot, Thermochemie etc. 78. — J. G. MacGregor, Bestimmung der Dissociation von zusammengesetzten Lagg. von gegebener Konzentration etc. 78. — Hans Jahn, Über den Dissociationsgrad etc. stark dissociierter Elektrolyte 78. — N. J. van der Lee, Der Einfluſs des Druckes etc. 79. — G. Magnanini u. V. Zunino, Verhalten der thermischen Leitfähigkeit der roten Dämpfe etc. 80. — W. Herz, Über Gleichgewichtserscheinungen etc. 80. — Fr. Bolm, Neue Atomgewichtstabelle 80. — G. Bruni und P. Berti, Eigenschaften von Stickstoffdioxyd als Lösungsmittel 80. — E. C. C. Baly, Destillation von flüssiger Luft etc. 81. — Leonh. Braun, Absorption von Stickstoff etc. 82. — W. Lash Miller und F. B. Kenrick, Vorlesungsversuche etc. 83.

Anorganische Chemie. T. Martin Lowry und John H. West, Die Überschwefelsäuren 84. — William H. Sodeau, Die Zers. von Chloraten 84. — E. P. Perman und G. A. S. Atkinson, Dampfdichte von Brom 84. — O. Behrendsen, Das Verhalten des Radiums 85. — Clemens Winkler, Vermeintliche Umwandlung des Phosphors in Arsen 85. — Robert Llewellyn Taylor, Die Einwirkung von Jod auf Alkalien 86. — W. Popplewell Bloxam, Hydrosulfide, Sulfide und Polysulfide des Kaliums u. Natriums 86. — L. Barthe, Über die Ammoniumerdalkaliphosphate 86. — G. A. Hemsalech, Über das Bandenspektrum des Aluminiums 86. — André Job, Unters. über die Oxydation der

Kobalt- und Cersalze in alkalischer Lösung 86. — Berthelot, Die zusammengesetzten Metallradikale: Derivate des Quecksilbers 87. — G. A. Hulett, Die Destillation von Amalgamen etc. 87. — Max Gröger, Über Kupfercarbonat 87. — J. A. Mathews, Über Wismutkobalticyanid 88. — Carl Friedheim u. Minna Samelson, Über Permanganmolybdate 88. — Carl Friedheim u. C. Castendyck, Über Silicovanadinmolybdate 90. — Oechsner de Coninck, Über eine Art der Zersetzung einiger Metallperchloride 91.

Organische Chemie. S. Ruhemann und E. Stapleton, Kondensation von Acetylendicarbonsäureäthylester mit Basen etc. 92. — F. W. Semmler, Pseudo- und Orthoklasse der Terpene etc. 93. — L. Bouveault, Rhodinol und Citronellol 95; Umwandlung des Rhodinals in Menthon 95. — A. Haller u. J. Minguin, Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Rechtsbenzylidencampher etc. 96. — Arthur Lapworth, Derivate der Cyancampher- und Homocamphersäure 96. — H. v. Soden und W. Rojahn, Über das Sesquiterpen des Ingweröles 97. — M. Guerbet, Santalene und Santalole 97. — Albert Hesse, Über ätherisches Jasminblütenöl 98. — W. S. Mills, Über Diphenyl- und Dialphyläthylendiamin, deren Nitroderivate, Nitrate etc. 98. — Maurice Prud'homme, Neuer blauer, alkaliechter Farbstoff etc. 99. — W. R. Orndorff und C. E. Brewer, Die Konstitution von Galleïn und Cöruleïn 99. — Paul Dinglinger, Derivate des p-Amidobenzophenons 100. — W. Marckwald, Alkylierung des Indens 101. — F. Kehrmann und H. Wolff, Über 7-Acetamino-β-naphtochinon 101. — E. C. Severin, Darstellung der Dichlordialkylamidoanthrachinone 102. — St. v. Niementowski, Über neue Homologe des Alizarins etc. 102. — C. Liebermann und C. N. Riiber, Über Bromierungsprodukte des Chinisarins 103. — H. ter Meulen, Über einige Glucoside, welche Senföle enthalten 104. — P. Cazeneuve, Metallverbb. des Diphenylcarbazons 105. — H. Lloyd Snape, Racemische und optisch aktive Formen des Isoamarins 105. — J. R. Bailey und S. F. Acree, Über 3-Oxy-5-alkyltriazol-1-propionsäuren 105. — J. Blumstein und St. v. Kostanecki, Über das 2,3'-Dioxyflavon 108. — St. von Kostanecki, Über Oxime einiger Flavanone 109. — W. J. Sell und F. W. Dootson, Die Chlorderivate des Pyridins 110. — W. Marckwald, W. Klemm und H. Trabert, Unterss. in der Pyridinreihe 110. — C. Willgerodt, Zur Kenntnis der Ableitung und rationellen Benennung der gesamten Chinopyridine 112. — A. Pinner u. E. Kohlhammer, Über Pilocarpin 113. — H. A. D. Jowett, Die Konstitution des Pilocarpins 113. — Dioscoride Vitali und Cesare Stroppa, Zum chemisch-toxikologischen Studium des Coniins 114. — Rud. Wegscheider, Über die Umlagerung des Cinchonins 115. — Richard Willstätter und Fritz Iglauer, Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre Amine 115. — Georg Cohn, Zur Kenntnis des Leukomethylenblaues 116. — S. Kikina, Über Nitro- und Aminoflavinduline 117. — Otto Fischer und Eduard Hepp, Zur Kenntnis der Safranine etc. 118; Abbau der Induline der Amidoazobenzolschmelze 122. — F. Kehrmann und H. Wolff, Über das 10. und 11. Isomere des Rosindulins 123. — H. A. Guess, Die Kleberbestandteile von Weizen und Mehl etc. 124. — Alexander Ellinger, Die Konstitution des Ornithins und Lysins 124. — J. Bretland Farmer, Einfluß des Trocknens von Albumin auf seine Koagulierbarkeit 124.

Physiologische Chemie. C. F. Cross, E. J. Bevan und J. S. Remington, Die Furfuroide der Pflanzengewebe 125. — Justus Anderssen, Zur Kenntnis der Verbreitung des Rohrzuckers etc. 125. — Eugène Charabot, Untersuchungen über die Wanderungen und Metamorphosen der Terpenverbindungen etc. 125; Einfluß einer wirksamen Vegetation auf die Bildung von Thujon und Thujol 125. — Em. Bourquelot und J. Laurent, Zusammensetzung des Albumins der Sankt-Ignatiusbohne etc. 125. — U. Suzuki, Beitrag zur Kenntnis des Arginins 126; Bildung von Arginin in den Coniferen126; Können Strontium und Barium Calcium in den Phanerogamen ersetzen? 126. — C. Zay, Chemisches Studium der schwarzen Malve 126. — Richard Kissling, Beiträge zur Chemie des Tabaks etc. 127. — John Golding, Zucker als ein Mittel für das Wachstum von Pflanzen 128. — Ed. Griffon, Die Assimilation des Chlorophylls bei den Zimmerpflanzen 128. — L. Lapicque und H. Gilardoni, Über den Eisengehalt des Pferdehämoglobins 128. — Em. Formánek, Einwirkung von Chloroform und Chloralhydrat auf den Blutfarbstoff 128. — Fr. Pröscher, Über Acetophenonazobilirubin 129. — Fr. N. Schulz und Fritz Ditthorn, Galaktosamin, ein neuer Amidozucker etc. 129. — G. Wetzel, Die organischen Substanzen der Schalen von Mytilus und Pinna 129. — Bellocq, Das normale Eiweiß des Harns 130. — E. Salkowski, Bestimmung der Oxalsäure etc. 130. — A. Étard, Untersuchung über die Hydrolyse des fibrillären Bindegewebes 131. — L. Hugounenq, Zusammensetzung der Asche des menschlichen Fötus etc. 131. — C. Delezenne, Wirkungsweise der antileukocytären Sera auf die Koagulation etc. 131. — E. Salkowski, Entstehung und Ausscheidung der Oxalsäure 131. — F. Berlioz, Versuche über den Einfluß des Saccharins auf die Verdauung 132. — E. Schütz und Huppert, Über einige quantitative Verhältnisse bei der Pepsinverdauung 132. — Richard Burian und Heinrich Schur, Stellung der Purinkörper im menschlichen Stoffwechsel 133. — S. Lang, Über die Schwefelausscheidung nach Leberexstirpation 133. — Th. Pfeiffer, Stoffwechsel des Pferdes 133.

Agrikulturchemie. H. C. Larsen, Untersuchungen über die Bedeutung verschiedener

Gründüngungspflanzen etc. 134. — L. von Wissell, Veränderlichkeit des Gewichts einiger künstlicher Düngmittel etc. 135. — Müller, Einfluß der Düngung auf die inneren Vorgänge einiger Pflanzen 135. — F. Strohmer, Über Blutmelasse, ein neues Futtermittel 135. — E. Ramm, C. Momsen und Th. Schumacher, Fütterungsversuche mit Palmkernkuchen etc bei Milchkühen 136. — P. Vieth, Fütterungsversuch mit Palmkernschrot 136.

Mineralogische und geologische Chemie. L. Wöhler, Natürliche Färbungen der Mineralien 137. — S. L. Penfield, Über Graftonit 137. — P. von Jeremejew, Lasuroligoklas 137. — E. Tacconi, Über Wulfenit von Sarrabus 137. — F. W. Clarke und George Steiger, Die Einwirkung von Ammoniumchlorid auf Natrolith etc. 137. — S. L. Penfield, Chemische Zusammensetzung des Sulfohalits 137. — O. Lang, Deutschlands Kalisalzlager 138. — L. Schucht, Über Phosphate 138. — Fausto Sestini, Die kaolinisierende Einwirkung der Wurzeln auf die Feldspate im Erdreich 138. — L. Edeleanu und G. A. Filiti, Beitrag zur Untersuchung des rumänischen Petroleums 139. — Otto Nebel, Schwefelwasser aus einer Quelle bei Tanto 139. — Edmond Bonjean, Chemische Analyse des Mineralwassers der kalten Quelle etc. 139; Analyse des natürlichen Mineralwassers der Quelle Brault etc. 140. — H. L. Preston, Über einen neuen Meteoriten von Oakley etc. 140.

Analytische Chemie. H. Mehring, Über einen neuen Aufsatz zum Gebrauch bei Stickstoffbestimmungen 140. — Neuere Apparate zur Essengasanalyse 140. — A. Astruc, Über Acidimetrie 143. — Edward Keller, Über Selen und Tellur 143. — Giulio Paris, Über den Nachweis des Fluors im Wein 143. — Francis Gano Benedict, Die Destillation von Ammoniak bei der Stickstoffbestimmung 143. — L. von Wissell, Vergleichende Stickstoffbestimmungen im Salpeter 144. — Geo. Wm. Sargent, Ein rasches Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff etc. 144. — J. I. D. Hinds, Kalk und Schwefelsäure bei der photometrischen Methode 144. — L. Blum, Direkte Bestimmung des Kalkes etc. 144. — Ernest Dumesnil, Berichtigende Notiz zur Mitteilung über den qualitativen Nachweis von Barium etc. 145. — F. P. Veitch, Bestimmung von Aluminium und Eisenoxyd in natürlichen Phosphaten 145. — L. Blum, Bestimmung des Eisens in Puddelschlacken 145. — Anton Munkert, Über Polierrot 145. — Edmund H. Miller und E. J. Hall, Beiträge zur Titration des Zinks mit Ferrocyankalium 146. — E. D. Campbell, Zur Darstellung von xanthogensaurem Kalium für Nickelbestimmungen 147. — C. A. Peters, Trennung und Bestimmung des Quecksilbers als Oxalat 147. — Charles Baskerville, Analyse titanhaltiger Eisenerze 147. — O. Langkopf, Nachweis von Salicylsäure bei Gegenwart von Citronensäure 147. — A. L. Emery, Bodenhumus 148. — A. Fernau, Tabelle zur Ermittelung der den gewogenen Milligrammen Kupferoxyd entsprechenden Kupfermenge 148. — Johann Kovář, Der heutige Stand der Bestimmung des Zuckers in der Rübe 148. — Adolf Jolles, Kleine Beiträge zur Methode der Harnuntersuchung etc. 149.

Patente 151.

Namenregister.

Acree, S. F. 105.
Ambühl, G. 73.
Anderssen, J. 125.
Astruc, A. 143.
Atkinson, G. A. S. 84.
Bailey, J. R. 105.
Baly, E. C. C. 81.
Barthe, L. 86.
Baskerville, C. 147.
Behrendsen, O. 85.
Bel, J. A. Le 77.
Bellocq 130.
Benedict, F. G. 143.
Berlioz, F. 132.
Berthelot 78. 87.
Berti, P. 80.
Bevan, E. J. 125.
Bloxam, W. P. 86.
Blum, L. 144. 145.
Blumstein, J. 108.
Bolm, F. 80.
Bonjean, E. 139. 140.
Bourquelot, E. 125.
Bouveault, L. 95.
Braun, F. W. 73.
Braun, L. 82.
Brewer, C. E. 99.
Bruni, G. 80.
Burian, R. 133.
Campbell, E. D. 147.
Castendyck, C. 90.
Cazeneuve, P. 105.
Charabot, E. 125.
Clarke, F. W. 137.
Cohn, G. 116.
Coninck, O. de 91.
Cross, C. F. 125.
Delépine 78.
Delezenne, C. 131.
Dilthey, W. 120.
Dinglinger, P. 100.
Ditthorn, F. 129.
Dootson, F. W. 110.
Dumesnil, E. 145.
Edeleanu, L. 139.
Ellinger, A. 124.
Emery, A. L. 148.
Étard, A. 131.
Farmer, J. B. 124.
Fernau, A. 148.
Filiti, G. A. 139.
Fischer, O. 118. 122.
Forcrand, De 78.
Formánek, E. 128.
Formánek, J. 129.
Friedheim, C. 88. 90.
Giesel, F. 77.
Gilardoni, H. 128.
Golding, J. 128.
Griffon, E. 128.
Gröger, M. 87.
Guerbet, M. 97.
Guess, H. A. 124.
Gutbier, A. 119.
Hall, E. J. 146.
Haller, A. 96.
Hemsalech, G. A. 86.
Hepp, E. 118. 122.
Herstein, F. 109.
Herz, W. 80.
Hesse, A. 98.
Hildburgh, W. L. 75. 76.
Hinds, J. I. D. 144.
Hugounenq, L. 131.
Hulett, G. A. 87.
Huppert 132.
Iglauer, F. 115.
Jahn, H. 78.
Jeremejew, P. v. 137.
Job, A. 86.
Jolles, A. 149.
Jowett, H. A. D. 113.
Kehrmann, F. 101. 123.
Keller, E. 143.
Kenrick, F. B. 83.
Kikina, S. 117.
Kissling, R. 127.
Klemm, W. 110.
Kohlhammer, E. 113.
Kostanecki, S. v. 108. 109.
Kovář, J. 148.
Lang, S. 133.
Lang, O. 138.
Langkopf, O. 147.
Lapicque, L. 128.
Lapworth, A. 96.
Larsen, H. C. 134.
Laurent, J. 125.

Lee, N. J. van der 79.
Liebermann, C. 103.
Linnemann, F. 118. 119.
Lohse, O. 73.
Lowry, T. M. 84.
Mac Gregor, J. G. 77. 78.
Magnanini, G. 80.
Marckwald, W. 101. 110.
Mathews, J. A. 88.
Mehring, H. 140.
Meulen, H. ter 104.
Miller, E. H. 146.
Miller, W. L. 83.
Mills, W. S. 98.
Minguin, J. 96.
Momsen, C. 136.
Morgan, J. L. R. 76.
Moritz, B. 75.
Müller 135.
Munkert, A. 145.
Nebel, O. 139.
Niementowski, S. v. 102.
Orndorff, W. R. 99.
Paris, G. 143.
Penfield, S. L. 137.
Perman, E. P. 84.
Peters, C. A. 147.
Pfeiffer, T. 133.
Pinner, A. 113.
Preston, H. L. 140.
Pröscher, F. 129.
Prud'homme, M. 99.
Ramm, E. 136.
Remington, J. S. 125.
Richards, T. W. 74.
Riiber, C. N. 74. 103.
Rojahn, W. 97.
Ruhemann, S. 92.
Salkowski, E. 130. 131.
Samelson, M. 88.
Sargent, G. W. 144.
Schucht, L. 138.
Schulz, F. N. 129.
Schumacher, T. 136.
Schur, H. 133.
Schütz, E. 132.
Sell, W. J. 110.
Semmler, F. W. 93.
Sestini, F. 138.
Severin, E. C. 102.
Snape, H. L. 105.
Sodeau, W. H. 84.
Soden, H. v. 97.
Stapleton, E. 92.
Steiger, G. 137.
Strohmer, F. 135.
Stroppa, C. 114.
Suzuki, U. 126.
Tacconi, E. 137.
Taylor, R. L. 86.
Thiel, A. 75.
Thomaschewski, P. 73.
Trabert, H. 110.
Veitch, F. P. 145.
Vieth, P. 136.
Vitali, D. 114.
Wegscheider, R. 115.
West, J. H. 84.
Wetzel, G. 129.
Willgerodt, C. 112.
Willstätter, R. 115.
Winkler, C. 85.
Wissel, L. v. 135. 144.
Wöhler, L. 137.
Wolff, H. 101. 123.
Zay, C. 126.
Zunino, V. 80.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

„Der neben der Klassenzahl angegebene Buchstabe bezeichnet die durch die neue Klasseneinteilung vom 1. Juni d. J. ab eingeführte Unterklasse, zu welcher die Anmeldung gehört."

Klasse: 2. Juli 1900.

12k. D. 10283. **Ammoniak**, Verfahren zur Gewinnung von — aus Seeschlick. Deutsche Ammoniakwerke, G. m. b. H., Köln a. Rh. 2/12. 99.

12n. B. 24697. **Chromoxydsalze**, Verfahren zur Darstellung von — durch elektrolytische Reduktion von Chromoxydsalzen. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. 4/5. 99.

12p. M. 17727. **ψ-Tropin**, Verfahren zur Darstellung von — aus Tropinon durch elektrolytische Reduktion. Firma E. Merck, Darmstadt. 18/1. 1900.

22d. F. 12452. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines graublauen —; Zus. z. Anm. F. 12054. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 6/12. 99.

22f. B. 25690. **Deckfarbe**, Verfahren zur Darstellung eines als weisse — geeigneten Schwefelzinks unter gleichzeitiger Gewinnung von Rhodansalzen. Emil Beringer, Charlottenburg. 14/10. 99.

22f. B. 26197. **Farblacke**, Verfahren zur Darstellung roter — aus β-Naphtylaminmonosulfosäuren und β-Naphtol; Zus. z. Anm. B. 26061. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 15/1. 1900.

22i. O. 3292. **Farb- und Bronzefolien**, Verfahren zur Herstellung von —. Heinrich Oeser, Berlin. 24/11. 99.

5. Juli 1900.

4a. A. 7044. **Kalklicht**, Erzeugung von — mittels Acetylen. Allgemeine Carbid- und Acetylen-Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Berlin. 5/4. 1900.

12c. H. 22098. **Extraktionsapparat**. Ernst Hübner, Halle a. S. 9/5. 99.

Klasse:

12f. G. 13493. **Gase**, Behälter für verflüssigte —. The General Liquid Air and Refrigerating Company, New York, V. St. A. 8/6. 99.

12o. F. 12871. **p-Diamidostilben**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Martin Freund und Dr. Rob. Niederhofheim, Frankfurt am Main. 13/11. 99.

22b. F. 10626. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen alkalechten — aus Dinitroanthrachinonen. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 19/10. 97.

22b. F. 11518. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung benzylierter — der Anthracenreihe. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 19/1. 99.

22d. V. 3163. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines schwarzen substantiven —; Zus. z. Pat. 108496. Deutsche Vidal-Farbstoff-Aktien-Gesellschaft. Koblenz. 17/3. 98.

29b. T. 6678. **Celluloselösungen**, Verfahren zur Herstellung von — mittels Kupferoxydammoniumsalzlösungen. Dr. Edmund Thiele, Kottbus. 1/12. 99.

42d. D. 10867. **Milchanalyse**, Apparat für —. Victor Durant, Brüssel. 31/7. 99.

46d. L. 13883. **Kohlensäure**, Verfahren zur Verwandlung von — in Kohlenoxydgas. Denis Lance und Arthur Guinard, Paris. 4/1. 1900.

53g. D. 9568. **Futtermittel**, Verfahren zur Herstellung eines — aus Blut. Max Dietrich, Friedrichsberg b. Berlin. 23/1. 99.

53h. P. 10777. **Margarine**, Verfahren zur Herstellung von —, welche sich beim Braten bräunt. Max Poppe, Bielefeld. 3/7. 99.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. **Nr. 2.** **11. Juli.**

Apparate.

O. Lohse und **P. Thomaschewski**, *Notiz über neue Asbestfilterröhrchen.* Um die Undurchlässigkeit der (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2142; C. **99**. II. 689) beschriebenen neuen Asbestfilterröhrchen aus Glas gegen feinkörnige Ndd. zu prüfen, haben Vff. mit ihnen Bestimmungen von Silbernitrat, Chlorbarium, Zucker, Nickelsulfat, Kalk ausgeführt, wobei sich die Röhrchen bestens bewährt haben. (Z. anal. Ch. **39**. 158—61. Mai. Kiel. Univ.-Lab.) Woy.

G. Ambühl, *Ein neuer Apparat zur Ätherdestillation.* Einen absolut reinen Ä., der auch nicht eine Spur eines festen Rückstandes hinterläßt, kann man aus App. mit Kork- oder Kautschukverbb. nie erhalten. Für diese Zwecke ist aber nach des Vf.'s Erfahrungen sehr geeignet der Ätherdestillationsapp. (Fig. 7), den Vf. bereits 1896 auf der schweizerischen Landesausstellung in Genf demonstriert hat, und der von J. G. Cramer, Zürich, zu beziehen ist. Kühler, Aufsatzbogen und Vorlegeröhrchen (Schnabel) sind an einem Stück aus Glas gearbeitet; der Destillierkolben ist mit der Glocke des Kühlers durch einen Quecksilberverschluß bekannter Konstruktion verbunden. Bei der Dest. über Chlorcalcium und Natrium erhält man bei Verwendung dieses App. einen absolut trockenen und reinen Ä. (Chem.-Ztg. **24**. 464. 30/5. St. Gallen.) Roth.

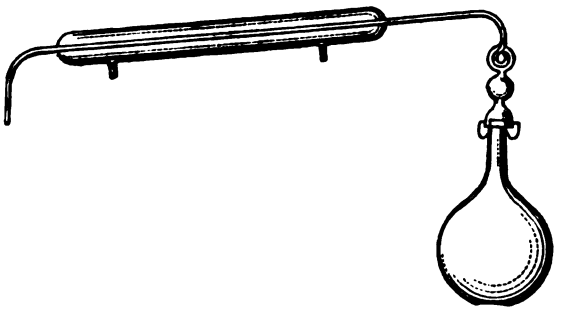


Fig. 7.

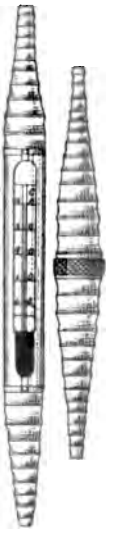


Fig. 8.

F. W. Braun, *Verbindungsstück für Gummischläuche* (Fig. 8). Dasselbe ist aus beiderseits stufenförmig sich verjüngenden Schlauchansätzen gebildet. Die Stufen, welche den Querschnitten der gebräuchlichen Patentschläuche angepaßt sind, gestatten ein bequemes und sicheres Vereinigen von beliebigen Schläuchen unter Ausschluß eines unnützen Aufweitens. Das Verbindungsstück wird durch einen in der Mitte

überstreiften Gummiring gegen zu hartes Anfstofsen beim Niederlegen geschützt. Auch kann in dem Verbindungsrohr der Schlauchansatzstücke ein Thermometer zentrisch angeordnet werden; die Teilung desselben erfolgt entsprechend den Wünschen des Bestellers. Bei dieser Ausführungsform ist es jederzeit möglich, bequem die Temperatur der durchströmenden Fl. abzulesen. Das Stück wird geliefert von der Firma C. RICHTER, Berlin NW., Turmstrafse 4. (D. Mech.-Ztg. **1900**. Nr. 7; Pharm. Ztg. **45**. 451.) ARENDT.

Theodore William Richards, *Bemerkung über eine Methode zur Aichung von Gewichten.* (Z. physik. Ch. **33**. 605—10. 1/6. — C. **1900**. I. 889.) BODLÄNDER.

C. N. Riiber, *Ein neuer Sublimationsapparat.* Für die Ausführung der Sublimation — theoretisch der besten Reinigungsmethode chemischer Verbb. — fehlte es bisher an einem billigen und handlichen Laboratoriumsapp., welcher das häufig erforderliche Arbeiten unter vermindertem Druck gestattete. Diesem Bedürfnis kommt der in Figg. 9 u. 10 abgebildete App. entgegen, der aus folgenden Teilen besteht: *A* ist ein vertikaler Glascylinder, der oben durch das Rohr *B* mit der Pumpe in Verb. steht und unten durch ein nur lose angeschliffenes Töpfchen *C* verschlossen wird. *D* ist eine Asbestplatte. Die Erhitzung erfolgt am besten in einem LOTHAR MEYER'schen Luftbade (Fig. 9); mit gutem Erfolg ist zum Ersatze desselben jedoch auch eine eiserne Schale (Fig. 10) verwendbar, die mit einer Asbestplatte bedeckt ist

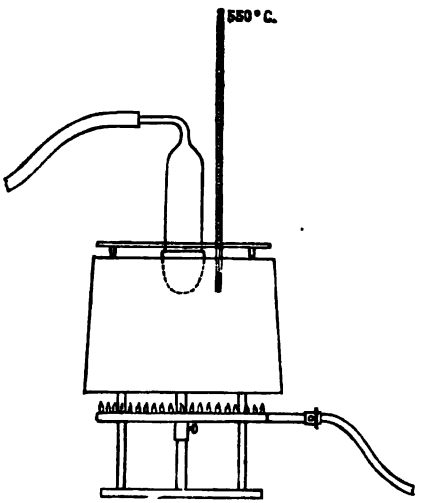


Fig. 9.

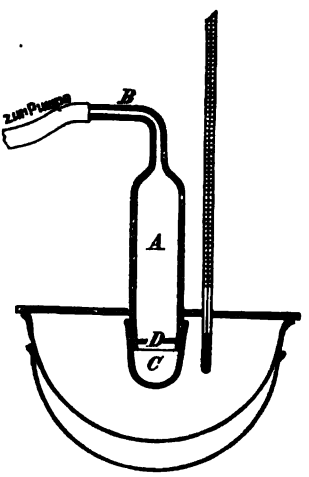


Fig. 10.

und von einer zweiten eisernen Schale so umgeben ist, dafs beim Erhitzen ein Luftstrom zwischen beiden zirkulieren kann. — Die Sublimation wird in dem ganz aus Glas bestehenden App., der mithin eine Beobachtung der Farbe u. eine Unters. des spektroskopischen Verhaltens der Dämpfe, sowie eventuell ein fraktioniertes Sublimieren ermöglicht, wesentlich dadurch erleichtert, dafs, wie erwähnt, *C* auf *A* nicht ganz dicht aufgeschliffen ist, u. so durch die Pumpe kontinuierlich eine kleine Menge h., stark verd. Luft über die Substanz gesaugt wird. Der App. hat sich in der Praxis, z. B. für die Sublimation des Indigos, der Bromchinizarine (vgl. LIEBERMANN, RIIBER, S. 103) etc. gut bewährt. Für 1—4 g Substanz genügt ein ca. 80 g wiegender

App. mit einem inneren Durchmesser von 25 mm; mit Hilfe eines App. von ca. 60 mm Weite liefsen sich 13 g Indigo in 3 Stdn. sublimieren. — Bezugsquellen sind die Firmen M. STIEHL-Berlin und E. GERHARDT-Bonn, für das L. MEYER'sche Luftbad C. BÜHLER-Tübingen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1655—57. 11/6. [28/5.*] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Charlottenburg.) STELZNER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

B. Moritz, *Über Elektrolyse durch semipermeable Membranen.* Es werden Beobachtungen über die Polarisation an Ferrocyankupfermembranen und über die Beschaffenheit der Membranen bei wechselnder Stromdauer mitgeteilt. Die Elektrolyte waren Kupfersulfatlsgg. zwischen Kupfer- und Zinksulfatlsgg. zwischen Zinkelektroden. Es scheint, dafs die Niederschlags- und semipermeablen Membranen im unzersetzten Zustande als übersättigte Lsgg. aufzufassen sind, die rein elektrolytische Leitung zeigen, und dafs Metallausscheidungen erst auftreten, nachdem sich in den Membranen Fällungen gebildet haben. (Z. physik. Ch. **33**. 513—28. 1/6. Dorpat.) BODLÄNDER.

A. Thiel, *Umkehrbare Elektroden zweiter Art mit gemischten Depolarisatoren.* Ketten aus umkehrbaren Elektroden zweiter Art, die in der Art des ersten Typus der Konzentrationsketten mit Elektroden erster Art funktionieren, sind solche, bei denen das Metall von einem Depolarisator umgeben ist, der nicht einen einheitlichen, festen Körper von konstantem Wirkungswerte darstellt, sondern eine analog wie die Amalgame wirkende homogene Mischung des die Anionen liefernden Körpers mit einem anderen. Mit der Unters. derartiger Elektroden, und zwar Chlorbromsilber- u. Bromjodsilberelektroden beschäftigte sich der Vf. (vgl. auch KÜSTER und THIEL: Z. anorg. Ch. **23**. 25; C. **1900**. I. 497). — Nach der Einleitung beschreibt Vf. zunächst die Versuchsanordnung für die Potentialmessung, sodann die zur Ausführung der Vers. erforderlichen Substanzen: $AgNO_3$, KCl, KBr, KJ, H_2SO_4 und HNO_3, bezw. deren Reinigung, und weiter die Elektroden. Die hierauf folgenden Abschnitte der sehr umfangreichen Abhandlung handeln von der Menge u. Zus. der untersuchten Halogensilbergemische, den ausfallenden Mengen und der Zus. der Lsgg. und der Ndd. Die Messungen des Potentials des Ag in Lsgg. seiner gemischten Halogensalze (Chlorsilber-Bromsilber- und Bromsilber-Jodsilbermischungen) ergab, dafs umkehrbare Elektroden zweiter Art mit nicht einheitlichen Depolarisatoren keine Mischpotentiale geben, wenn die beiden Einzeldepolarisatoren nicht mischbar sind, während im Falle der Mischbarkeit der Komponenten Mischpotentiale auftreten. Aus der Unters. der Löslichkeitsverhältnisse der Halogensilbergemische geht hervor, dafs in dem Falle vollkommener Mischbarkeit, wie er bei AgCl u. AgBr vorliegt, und wo absolute Isomorphie nicht ausgeschlossen ist, diese zwar nicht vorliegt, immerhin aber ein ziemlich hoher Grad von Isomorphie vorhanden zu sein scheint. Bei den AgBr-AgJ-Gemischen hat man es mit beschränkter Mischbarkeit zu thun; daher erscheint es nicht möglich, zu entscheiden, ob hier nur ein niederer Grad von Isomorphie oder etwa Isodimorphie vorliegt. — Vf. wird versuchen, Depolarisatoren mit vollständiger Mischbarkeit ausfindig zu machen, die praktisch einen Fall von absoluter Isomorphie darstellen. — Bezüglich der Einzelheiten der Arbeit mufs auf das Original verwiesen werden. (Z. anorg. Ch. **24**. 1—64. 8/6. [Febr.] Clausthal. Lab. d. Bergakademie.) DÜSTERBEHN.

W. L. Hildburgh, *Ein neues elektrolytisches Element zur Gleichrichtung von Wechselströmen.* Ein stromfreies Cu—H_2SO_4—Pt-Element erlaubt den Durchgang kontinuierlicher Ströme von niederer E. M. K. nur in einer Richtung. Diese gleichrichtende Wirkung beruht auf der Erzeugung einer Gegen-E. M. K. durch Polari-

sation, deren Intensität von der Richtung der zugeführten E. M. K. abhängt. Bedingung ist, daſs die Gröſse der Pt-Platte (passive Platte) so reguliert ist, daſs die zu ihrer Polarisation nötige Strommenge geringer ist, als diejenige, welche während der nächsten Halbwelle durchgeht, wenn das Platin als Kathode auftritt. In einem solchen Element ist aber mehr Energie nötig, um H an der passiven Platte (Pt) zu erzeugen, als durch die aktive Platte (Cu) geliefert wird. Um diesem Mangel abzuhelfen, benutzt Vf. als aktive Platte eine H-Gaselektrode entsprechend beistehender Abbildung (Fig. 13). *V* ist ein versiegeltes Gefäſs mit den beiden Quecksilberkontaktelektroden *A* und *P*. *A* ist die aktive Platte aus platiniertem Platin, zum Teil in H-Gas, zum Teil in H_2SO_4, *P* die passive Platte. Der „unbenutzte" Strom führt Sauerstoff zu *P*, ist aber von ungenügender Spannung, um dort Blasen zu erzeugen, polarisiert also das Element. In der entgegengesetzten „nutzbaren" Richtung wird H von *A* nach *P* gebracht und entweicht in Blasen. Die Gröſse der einzelnen Bestandteile des Elements richtet sich nach den Bedingungen, unter denen es benutzt wird, doch dürfte die Beachtung folgender Punkte beim Gebrauch des Elements von Nutzen sein: Je kleiner die Platten, um so gröſser die richtende Wirkung — je gröſser der Widerstand der Leitung und je höher die Wechselzahl, um so geringer die letztere; je höher die Wechselzahl, je gröſser der Widerstand und je breiter die Platten, desto höher kann die zugeführte E. M. K. sein, ohne O zu entwickeln. Bei zu hoher aktiver E. M. K. des Elements erhält man einen kontinuierlichen Strom, und der Betrag der Gleichrichtung hängt von der zugeführten E. M. K. ab; ist letztere kleiner, so kann die gleichrichtende Wirkung völlig aufhören. „Gleichrichter" für hohe E. M. K. können durch Vereinigung einer Anzahl von Elementen in Batterien hergestellt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 300—4. Mai [3/4.]. Columbia-Univ.) RUFF.

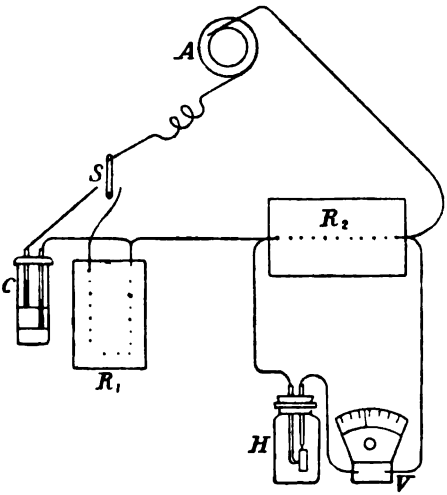


Fig. 11.

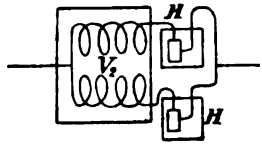


Fig. 12.

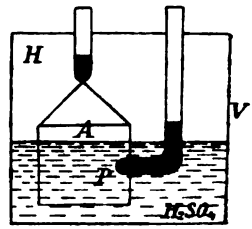


Fig. 13.

J. Livingston R. Morgan und **W. L. Hildburgh**, *Ein Verfahren zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit mit Gleichstrominstrumenten.* Das im vorhergehenden Referat beschriebene H-Gaselement eignet sich vorzüglich auch für Leitfähigkeitsbestimmungen, indem es die Möglichkeit giebt, die Ablesungen, die der Wechselströme halber bisher mit dem Telephon geschehen muſsten, durch ein Gal-

vanometer zu bewerkstelligen. Man arbeitet dabei am besten nach der Substitutionsmethode mit der in beistehender Fig. 11 gegebenen Anordnung: Der Wechselstrom von A geht durch den Elektrolyten in C und den induktionsfreien Widerstand R_2, an dessen Enden ein Gleichstrominstrument V mit dem H-Element H angeschlossen ist. Man liest ab, während der Strom durch den unbekannten Widerstand C geht, schaltet dann S so um, daſs C durch den Widerstand R_1 ersetzt wird, und stöpselt dann so lange, bis die erste Ablesung wieder erzielt ist. Der Widerstand R_1 ist dann gleich C und gestattet die Berechnung der Leitfähigkeit.

Noch eine beträchtlich empfindlichere Anordnung läſst sich dadurch herstellen, daſs R_2, H und V durch ein Differentialinstrument V_2 ersetzt werden, dessen 2 Wickelungen genau gleich und je mit einem gleichrichtenden Element H hintereinander geschaltet sind (Fig. 12). Wenn die beiden Wickelungen richtig angeordnet sind, so werden alle Wellen der einen Richtung durch die eine, alle von der entgegengesetzten durch die andere Windung gehen. Dadurch wird der Strom voll ausgenutzt, und der Galvanometerausschlag um so gröſser.

Das H-Element kann durch Einschalten einer kleinen E. M. K. aufgewogen werden, so daſs sich eventuell der Widerstand von C aus den Ausschlägen des Instruments berechnen läſst, auch kann das Instrument selbst geaicht werden, oder das Verf. kann der KOHLRAUSCH-OSTWALD'schen Methode angepaſst werden, doch ist die Substitutionsmethode die einfachste und liefert die besten Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 304—7. Mai [3/4.]. Columbia-Univ.) RUFF.

J. G. Mac Gregor, *Über die Möglichkeit, die Ergebnisse der Elektrolyse in Lgg. zu berechnen, die zwei Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion enthalten.* (Schluſs von **1900**. I. 1257); (Elektrochem. Ztschr. **7**. 57—67. — C. **99**. II. 82.) BODLÄNDER.

J. A. Le Bel, *Über die Bedingungen für die Stabilität des Drehungsvermögens.* Für den Eintritt der optischen Aktivität genügt es sehr häufig bei N-Verbb. nicht, daſs der N mit fünf verschiedenen Radikalen verbunden ist, sondern die a. geometrische Form muſs stabil sein. Im Anschluſs an seine früheren Ausführungen (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **3**. 788; C. **90**. II. 198) sagt Vf., daſs man eine Zunahme der Stabilität erwarten könne, wenn: 1. das zentrale Element, um das sich die Radikale lagern, diesen gegenüber eine starke chemische Affinität besitzt, und — 2. diese Radikale ihr Volum vergröſsern. Die Richtigkeit der beiden Sätze beweist Vf. an einer Reihe von Beispielen. — Wird in das Molekül ein neues Radikal eingeführt, welches eine bedeutend stärkere Affinität oder gänzlich andere Eigenschaften besitzt, wie jenes Radikal, welches es ersetzt, so wird die Stabilität gestört werden, z. B. Amylalkohol-Amylalkoholat, Apfelsäure-Brombernsteinsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1552—55. [5/6.*].) DÜSTERBEHN.

F. Giesel, *Über radiooktives Barium und Polonium.* Zur Abhandlung B. v. LENGYEL's über radioaktives Barium (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1237; C. **1900**. I. 1191) bemerkt der Vf., daſs die dort gegen die *Existenz des Radiums* vorgebrachten Gründe nicht stichhaltig sind, weil der Beweis fehlt, daſs die radioaktiven Stoffe nicht schon in dem verwendeten Uranylnitrat vorhanden waren. — Als GIESEL eine konz. Lg. des letztgenannten Salzes mit wenig Schwefelsäure versetzte, fiel beim Verdünnen mit W. stark aktives Bariumsulfat aus. Die Aktivität desselben scheint jedoch nicht von Radium, sondern eher von *Aktinium* herzurühren, denn als das Sulfat in ein l. Ba-Salz umgewandelt wurde, fällte Ammoniak aus der Lg. Spuren eines gelblichen Nd., der weit aktiver war als das $BaSO_4$, während das nunmehr als Carbonat gefällte Ba seine Aktivität verloren hatte; auch das zurückgewonnene Uranylnitrat war nicht unwesentlich schwächer aktiv als das ursprüngliche. — Bezüglich seines *Poloniums* erklärt der Vf., daſs dasselbe, nach sorgfältigster Entfer-

nung des beigemengten Chlorbleies, als *Wismut* erkannt wurde, ein Ergebnis, welches die spektroskopische Unters. des Oxychlorids durch RUNGE bestätigte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1665—68. 11/6. [Mai.] Braunschweig.) STELZNER.

De Forcrand, *Über die Dihydroxylate.* Vf. hat verd. H_2O_2-Lagg. ($H_2O_2 = 8$ l) auf gel. Alkalien, u. zwar auf NaOH, KOH, LiOH, NH_4OH, Monomethylamin u. Anilin bei etwa 15° einw. lassen u. aus den erhaltenen thermochemischen Daten folgende Schlüsse gezogen. Während ein Überschuſs an Base (NaOH), zu dem System ($H_2O_2 + 2NaOH$) hinzugefügt, keine Wärme entwickelt, ruft ein Überschuſs von H_2O_2 einen wahrnehmbaren thermischen Effekt hervor, sei es, daſs hierbei zuerst $2H_2O_2 + 2NaOH$, sei es, daſs $H_2O_2 + NaOH$ gebildet wird. Das LiOH dagegen ist für die Wirkung des überschüssigen H_2O_2 nicht mehr empfindlich und bildet das System $H_2O_2 + LiOH$ nicht. NaOH u. KOH werden also in Lag. ziemlich beständige saure Salze bilden. Das NH_3 liefert äuſserst kleine Werte, seine Salze sind fast völlig dissociiert, während das Monomethylamin beständigere Salze bildet. Anilin ist ohne Wirkung, wenigstens im ersten Augenblick. Die aus diesen N-haltigen Basen und H_2O_2 gebildeten Salze könnten auch als die Hydrate des Hydroxylamins, der Hydrazine u. des Hydrazobenzols betrachtet werden; in diesem Fall wäre die Rk. keine einfache Neutralisation. — Bezüglich der weiteren Ausführungen des Vf.'s und der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1555—58. [5/6.*].) DÜSTERB.

Berthelot, *Thermochemische Bestimmungen: Amygdalin, Cholalsäure, Conicin.* (Ann. Chim. Phys. [7] **20**. 145—49. Juni. — C. **99**. II. 556.) HESSE.

Berthelot u. **Delépine**, *Thermochemie der Milchsäure.* (Ann. Chim. Phys. [7] **20**. 149—58. Juni. — C. **1900**. I. 168.) HESSE.

Berthelot, *Thermochemie. Über die Äthylendiamine.* (Ann. Chim. Phys. [7] **20**. 163—88. Juni. — C. **99**. II. 506. 1102.) HESSE.

J. G. Mac Gregor, *Über die Bestimmung der Dissociation von zusammengesetzten Lagg. von gegebener Konzentration und über das umgekehrte Problem.* (Z. physik. Ch. **33**. 529—39. 1/6. — C. **1900**. I. 390.) BODLÄNDER.

Hans Jahn, *Über den Dissociationsgrad u. das Dissociationsgleichgewicht stark dissocierter Elektrolyte I. Mitteilung.* Wenn man den Dissociationsgrad nach der Annahme von ARRHENIUS aus dem Verhältnis der molekularen Leitfähigkeit bei der in Frage kommenden Verdünnung zu der molekularen Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung berechnet, erhält man Werte für die Konzentration der undissociierten Moleküle und der Ionen, die nur für schwache Elektrolyte der in der OSTWALD'schen Verdünnungsformel ausgedrückten Forderung des Massenwirkungsgesetzes entsprechen. Bei starken Säuren und Basen und fast allen Salzen ist der Gang der Dissociation bei steigender Verdünnung scheinbar mit den Forderungen der Theorie im Widerspruch. Bei der angegebenen Berechnung des Dissociationsgrades wird angenommen, daſs die Änderung der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung nur herrührt von der Änderung in der relativen Konzentration der Ionen. Es ist aber auch möglich, das die Beweglichkeit der freien Ionen selbst bei höheren Konzentrationen eine andere ist als bei niedrigeren.

Für die Bestimmung der Beweglichkeit der Ionen bietet sich ein Weg durch Kombination der Bestimmung von Überführungszahlen und des Leitungsvermögens. Man erhält aus beiden Bestimmungen die Prodd. U_1C_1, U_2C_2, U_nC_n der Beweglichkeit mal der Ionenkonzentration. Bestimmt man ferner die elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten derselben Elektrolyte, so erhält man daraus die Verhältnisse $C_1 : C_n$, $C_2 : C_n$ etc. nach der NERNST'schen Formel. Durch Kombination

beider Bestimmungen ergiebt sich das Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten $U_1 : U_n$, $U_2 : U_n$ etc.

Gemeinsam mit mehreren Schülern hat der Vf. die Überführungszahlen verd. Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorwasserstoff bestimmt und für dieselben Lösungen auch die elektromotorische Kraft der Chlorkonzentrationsketten ermittelt. Die Bestimmungen mußten der erforderlichen großen Genauigkeit wegen äußerst sorgfältig ausgeführt werden. Für die Konzentrationsketten bewährten sich statt der Calomelelektroden besser Silberelektroden, die mit Chlorsilber elektrolytisch überzogen waren. Aus den erhaltenen Werten und den Leitfähigkeitswerten von KOHLRAUSCH u. MALTBY ergab sich, daß die Beweglichkeiten U_1, U_2, U_n bei verschiedenen Konzentrationen nicht gleich groß sind, sondern bei wachsender Konzentration steigen. Die Beweglichkeit der Kaliumionen ist in $^1/_2$ n. Lsg. 1,075 mal größer als in $^1/_{800}$ n. Lsg. und 1,111 mal größer als in $^1/_{800}$ n. Lsg. Nimmt man an, daß in letzterer Lösung die Beweglichkeit ihren unendlicher Verdünnung entsprechenden Grenzwert erreicht hat, so kann man daraus die Beweglichkeit bei den höheren Konzentrationen berechnen und aus ihr und der Leitfähigkeit den wahren Dissociationsgrad. Wenn man die auf diesem Wege erhaltenen wahren Werte der Ionenkonzentration C_i und der Konzentration der undissocierten Moleküle $C_0 — C_i$ in die OSTWALD'sche Formel einsetzt, so ergiebt sich für Chlorkalium die folgende Tabelle. Unter C sind die nach der bisherigen Annahme der Konstanz der Beweglichkeiten berechneten Ionenkonzentrationen und in der dritten Spalte die daraus berechneten „Konstanten“ aufgeführt.

Gesamtkonzentration C_0	$\frac{\mu}{\mu_\infty}$ C	$\frac{C^2}{C_0 — C}$	Korrigierte Ionenkonzentration C_1	$\frac{C_1^2}{C_0 — C_1}$
0,03349	0,03037	0,2957	0,02804	0,1443
0,01669	0,01551	0,2038	0,01473	0,1107
0,01114	0,01047	0,1635	0,01015	0,1041
0,008329	0,007885	0,1400	0,007812	0,1181
0,006700	0,006374	0,1246	0,006356	9,1174
0,005569	0,005319	0,1132	0,005338	0,1233

Während die Zahlen der dritten Spalte beständig bei steigender Verdünnung abnehmen, sind die Zahlen der letzten Spalte der Theorie entsprechend konstant. Gleiches ergab sich für Chlorwasserstoff und Chlornatrium. Es ist somit bewiesen, daß auch für die Dissociation der starken Elektrolyte das thermodynamische Verdünnungsgesetz gilt, und es ist ein Weg gewiesen, auf welchem der wahre Dissociationsgrad ermittelt werden kann. (Z. physik. Ch. **33**. 545—76; 1/6. Berlin II. Chem. Lab.) BODLÄNDER.

M. J. van der Lee, *Der Einfluß des Druckes auf den kritischen Lösungspunkt.* Mischungen aus Phenol und Wasser bilden oberhalb einer bestimmten Temperatur eine homogene Fl., während sie bei tieferer Temperatur in zwei Schichten zerfallen. Der Vf. prüfte den Einfluß des Druckes auf die Lage des kritischen Punktes, d. h. der Temperatur, bei welcher die Fl. eben homogen wird. Es wird diese Temperatur durch Druck erhöht, z. B. bei einer 34% Phenol enthaltenden Mischung von 67,6° bei 1 Atmosphäre auf 68,1° bei 130 Atmosphären. Das bedeutet, daß die Löslichkeit des Phenols in W. durch Druck erniedrigt wird. — Drückt man den Dampfdruck des Gemisches als Funktion der Zus. des Dampfes aus, so zeigt die Kurve ein Maximum. So ist z. B. der Dampfdruck des W. bei 75° 289 mm. Der Dampfdruck steigt bei zunehmendem Phenolgehalt der Mischung und des Dampfes bis auf

294 mm und fällt bei weiterer Zunahme wieder bis auf 201 mm (Z. physik. Ch. **33**. 622—30. 1/6. Amsterdam. Physik. Univ. Lab.) BODLÄNDER.

G. Magnanini und **V. Zunino**, *Über das Verhalten der thermischen Leitfähigkeit der roten Dämpfe in bezug auf Schwankungen von Temperatur und Druck.* (Vgl. MAGNANINI und MALAGNINI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **6**. II. 22; C. **97**. II. 460.) Die Arbeit enthält die von den Vff. in eigenen App. ausgeführten zahlreichen Bestimmungen über das Verhalten der thermischen Leitfähigkeit von Stickstoffdioxyd und den Einfluſs seines Dissociationsgrades auf dasselbe unter den verschiedensten Temperatur- und Druckbedingungen. Zum Vergleich ziehen Vff. das Verhalten von Wasserstoff, Luft und Kohlensäure heran, doch läſst sich die Abhandlung im Auszug nicht wiedergeben, und sei daher auf das Original verwiesen. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 405—35. 2/6. [12/3.] Modena. Allgem. chem. Lab.) ROTH.

W. Herz, *Über Gleichgewichtserscheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Ammoniak und schwerlöslichen Metallhydroxyden.* Seine Unterss. über Gleichgewichtserscheinungen (Z. anorg. Ch. **21**. 243; **22**. 279; **23**. 222; C. **99**. II. 603; **1900**. I. 98 und 649) fortsetzend, hat Vf. zunächst das Beryllium studiert. Eine nähere Unters. des Gleichgewichts:

$$Be(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightleftarrows BeCl_2 + 2NH_4OH$$

muſste unterbleiben, weil das $Be(OH)_2$ so wl. ist, daſs seine Löslichkeit für die Rk. nicht in Betracht kommt. Daher wird Be, analog wie Al, durch Ammoniaklagg., selbst bei Ggw. von Ammoniumsalzen, quantitativ ausgefällt. — Die Unters. des Kadmiums, bezw. des Gleichgewichtssystems:

$$Cd(OH)_2 + 2NH_4NO_3 \rightleftarrows Cd(NO_3)_2 + 2NH_4OH$$

— das Gleichgewicht zwischen $Cd(OH)_2$ u. NH_4NO_3 stellt sich nur langsam, bei 25° erst nach ca. 100 Stdn. ein — ergab, daſs in Übereinstimmung mit früheren Verss. des Vf.'s der empirische Ausdruck $\frac{[Cd]}{[NH_4]}$ den Thatsachen besser Rechnung trägt, als der aus dem Massenwirkungsgesetz gefolgerte $\frac{[Cd^{\cdot\cdot}]^{1,5}}{[NH_4^{\cdot}]}$. Die Unters. des auf dem umgekehrten Wege durch Zusatz von NH_3 zu Kadmiumsalzlsgg. hergestellten Gleichgewichts, das sich übrigens bedeutend schneller einstellte, als das aus $Cd(OH)_2$ und NH_4NO_3, lieſs erkennen, daſs das früher beim Zn Gesagte auf Cd-Verbb. übertragbar ist. Die hier berechneten Zahlen zeigen indessen eine viel geringere Konstanz, wie beim Zn. — Eine aus diesen Zahlen berechnete Löslichkeit des $Cd(OH)_2$ ergab den natürlich nur wenig sicheren Wert $2{,}6 \cdot 10^{-4}$, während BODLÄNDER aus den Zersetzungsspannungen $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ berechnet. (Z. anorg. Ch. **24**. 123—26. 8/6. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Fr. Bolm, *Über die neue Atomgewichtstabelle.* Vf. wendet sich gegen die Wahl von O = 16,00 als Grundlage der Atomgewichtsangaben und spricht sich für H = 1 unter Benutzung des Verhältnisses H : O = 1 : 15,879 aus, da dieses Verhältnis kaum noch eine Änderung erfahren dürfte. (Chem.-Ztg. **24**. 495. 13/6.) WOY.

G. Bruni und **P. Berti**, *Über die Eigenschaften von Stickstoffdioxyd als Lösungsmittel.* Für Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode ist *Stickstoffdioxyd* als Lösungsmittel nur von RAMSAY (Chem. News **61**. 91; Z. physik. Ch. **5**. 221; C. **90**. I. 572. 929) verwandt worden. Vff. benutzten zu ihren Verss. ein durch Erhitzen von trockenem Bleinitrat gewonnenes und nach den Angaben von RAMSAY (l. c.) gereinigtes NO_2, E. — 10,95°, Kp. 26°; die Bestimmungen selbst

wurden in gewöhnlicher Weise im BECKMANN'schen App. ausgeführt. *Nitromethan* und *Nitroäthan* verhielten sich ganz normal und bestätigten die von RAMSAY für NO_2 gefundene molekulare Gefrierpunktserniedrigung. Starke SS. verhielten sich entweder ganz normal wie *Pikrinsäure*, oder sie erwiesen sich als stark associierte Fll., wie *Salpetersäure* und *Trichloressigsäure*. Schwache SS. dagegen, wie *Essigsäure* und *Buttersäure*, zeigten einen so hohen Grad von Polymerisation, wie man ihn selbst nicht in Bzl.-Lsg. findet. Zum Vergleich ziehen Vff. noch das Verhalten von Pikrinsäure u. Trichloressigsäure in W. heran, in welchem besonders die letztere S. sehr stark dissociiert ist. Im Gegensatz zu diesen wss. Lsgg. zeigten selbst konz. Lsgg. dieser SS. in NO_2 keine elektrische Leitfähigkeit. — Aus den Versuchsergebnissen folgern Vff., daſs das Stickstoffdioxyd nicht nur kein Dissociationsvermögen besitzt, sondern vielmehr zu den Lösungsmitteln gehört, in denen die Hydroxyl haltigen Körper associiert sind. Zum Schluſs heben Vff. unter Hinweis auf diesbezügliche theoretische Darlegungen, wie z. B. von EULER (Z. physik. Ch. **28**. 619; C. **99**. I. 1150), mannigfache Widersprüche zwischen ihren Versuchsergebnissen und den betreffenden Theorien von BRÜHL (Z. physik. Ch. **30**. 1; C. **99**. II. 956) hervor. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 321—26. 20/5.*) ROTH.

E. C. C. Baly, *Über die Destillation von flüssiger Luft und die Zusammensetzung der gasförmigen und flüssigen Phasen. Teil I. Bei konstantem Druck.* Die Resultate sind am besten aus der Kurve, Fig. 14, zu ersehen. Die Kurve A ergiebt die Zus.

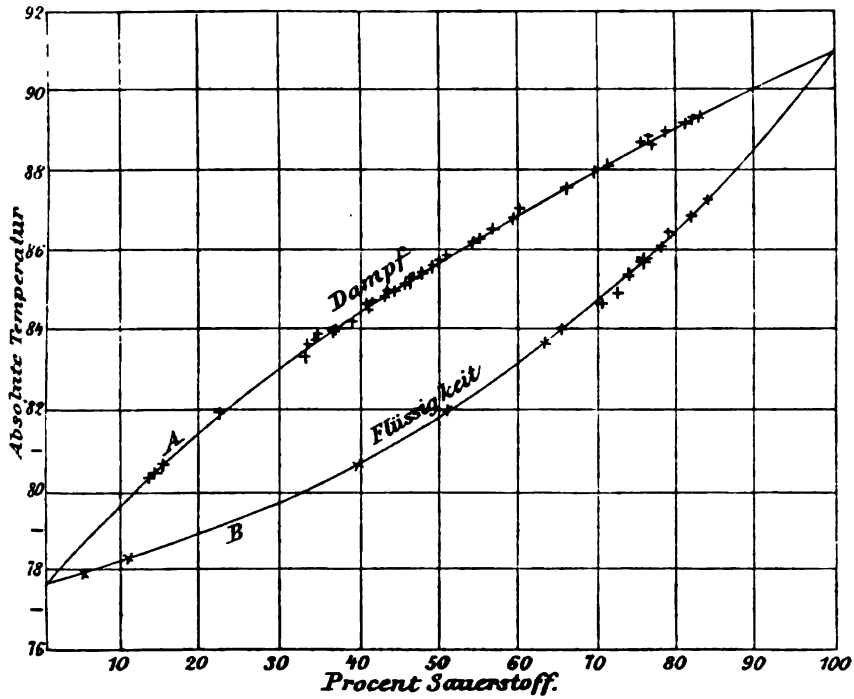


Fig. 14.

des Dampfes der bei 760 mm Druck und den angegebenen Temperaturen sd. Luft, die Kurve B ergiebt die Zus. der Flüssigkeit unter den gleichen Bedingungen. Die

Schnittpunkte beider Kurven mit der einer bestimmten Temperatur entsprechenden Horizontalen ergeben die Zus. der beiden im Gleichgewicht befindlichen Phasen. Bezeichnet r' den hundertfachen Wert des Sauerstoffprozentgehaltes der Dampfphase und r den entsprechenden Wert der Flüssigkeit bei gleicher Temperatur und gleichem Druck, so gilt sehr genau die empirische Gleichung $\log r' = 0{,}2097 + 1{,}06737 \log r$.

Es wurden für Stickstoff u. Sauerstoff zwischen 77 u. 91° absoluter Temperatur die Dampfdrucke gemessen:

Absolute Temperatur	Dampfdruck in Millimetern Hg		
	Sauerstoff	Stickstoff, chemisch	Stickstoff, atmosphärisch
77	138,4	717,0	716,0
78	170,0	806,0	800,0
79	193,5	906,0	895,0
80	220,0	1013,0	995,0
81	249,0	1130,5	1104,0
82	281,8	1258,0	1225,4
83	319.2	1386,0	1357,0
84	359,0	1544.5	1497,0
85	401,8	1705,5	1646,0
86	449,0	1880,0	1808,0
87	503,0	2062,0	1985,0
88	560,0	2256,0	2170,0
89	621,5	2465,0	2368,0
90	687,5	2686,0	2581,0
91	761,5	2916,5	2812,0

Brown nimmt an, daſs bei der Dest. eines Gemisches von zwei Fl. das Verhältnis der Komponenten in der Fl. r' und im Dampf r gleich dem Verhältnis der Dampfdrucke der beiden Komponenten P_1 und P_2 sei. Es ergab sich in dem untersuchten Falle, daſs $r' : r$ immer gröſser ist als $P_O : P_N$, und daſs bei steigender Temperatur das Verhältnis $\frac{r'}{r} : \frac{P_O}{P_N}$ von 1,254 bei 80° auf 1,377 bei 90° steigt. (Philos. Mag. **49**. 517—29. Juni London Univ. College.) Bodländer.

Leonh. Braun, *Über die Absorption von Stickstoff und von Wasserstoff in wässerigen Lösungen verschieden dissociierter Stoffe.* Auf Anregung von Jahn hat Roth (Z. physik. Ch. **24**. 115; C. **97**. II. 886) abgeleitet, daſs die molekulare Konzentration C_1 eines Gases in der gesättigten, rein wss. Lsg. gleich sein muſs der molekularen Konzentration C_2 in der Lsg. eines dritten Stoffes. Als molekulare Konzentration wird das Verhältnis der Moleküle des Gases zu der Summe aller in der Lsg. enthaltenen Moleküle bezeichnet. Der Satz gilt nur, wenn durch die Aufnahme des dritten Körpers das W. keine Änderung seiner Eigenschaften erfährt. Als empirisches Gesetz ergab sich für alle Lsgg. von Elektrolyten, in denen $C_1 : C_2 > 1$ ist, die Beziehung $\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{G_m\ ^0/_0} =$ Konstant, worin α_1 und α_2 die Bunsen'schen Absorptionskoeffizienten in W. und in der Lsg. G_m, die Anzahl der Grammmoleküle des gelösten Stoffes in der Volumeneinheit bedeutet.

Zur weiteren Prüfung dieser Beziehungen untersuchte der Vf. die Löslichkeit von Stickstoff (aus Ammoniumnitrit) und Wasserstoff. Beim Stickstoff gilt die Beziehung $C_1 = C_2$ für Harnstofflsgg. nur bei geringen Konzentrationen angenähert,

bei höheren Konzentrationen und niedrigen Temperaturen betragen die Abweichungen bis zu 15%. In einem größeren Gebiete gilt die Gleichheit von C_1 und C_2 in Propionsäurelsgg., in denen die Abweichungen auch in den konzentriertesten Lsgg. bis zu 11% den Wert von 4% nicht überschreiten. Dagegen ist in Chlornatriumlsgg. das Verhältnis von $C_1 : C_2$ schon in 0,7%iger Lsg. von Chlornatrium 1,1 und in 11,7%iger Lsg. 3. In Chlorbariumlsgg. von 13,8% ist das Verhältnis 1,7—1,8. Für den Wasserstoff gilt in Propionsäurelsg. das Verhältnis $C_1 : C_2 = 1$ auch noch bei hohen Konzentrationen. In Chlornatrium- und Chlorbariumlösungen sind die Abweichungen von der Einheit weit kleiner als bei Stickstoff. Die Beziehung $\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{G_{m}^{2/3}} =$ Konst. gilt für Lsgg. von Stickstoff und von Wasserstoff in Lsgg. von Chlornatrium und Chlorbarium. Die Konstanten haben für jedes Gas und jedes Salz einen verschiedenen Wert. Bei verschiedenen Konzentrationen desselben Salzes sind sie gleich, bei steigender Temperatur nimmt ihr Wert ab. Bei verschiedenen Temperaturen stehen die Konstanten für dasselbe Salz und die beiden Gase im unveränderlichen Verhältnis. Das gilt aber nicht beim Vergleich der Konstanten für Wasserstoff u. für Stickoxydul. (Z. physik. Ch. **33**. 721—39. 15/6. Berlin.) BODLÄNDER.

W. Lash Miller u. **F. B. Kenrick**, *Vorlesungsversuche. Umkehrbare chemische Reaktionen.* Um auch den nicht physikalische Chemie treibenden Studenten Gelegenheit zu geben, einige in die Augen fallende Umsetzungen aus diesem Gebiet kennen zu lernen, haben die Vff. die folgenden umkehrbaren Rkk. ausgewählt und für Vorlesungszwecke näher erläutert:

1. Ammoniumsulfocyanat und Ferrichlorid:

$$FeCl_3 + 3NH_4SCN \rightleftarrows Fe(SCN)_3 + 3NH_4Cl.$$

2. Wismutchlorid und Wasser:

$$BiCl_3 + H_2O \rightleftarrows BiOCl + 2HCl.$$

3. Ammoniak mit Cu- und Ag-Salzen.

Eine gesättigte ammoniakalische AgBr-Lsg. wird durch KBr, $AgNO_3$, Verdünnen mit W., Kochen oder Evakuieren in ihrem Gleichgewicht gestört, ebenso eine gesättigte ammoniakalische $CuSO_4$-Lsg. durch Verdünnen mit W.

4. B. u. Zers. von W. etc. im Eudiometer oder der DEVILLE'schen Röhre, z. B.:

$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O.$$

5. Schwefelsäure und Natriumchlorid.

Aus stark schwefelsaurer Lsg. von NaCl gewonnenes krystallisiertes Natriumsulfat geht mit starker HCl übergossen leicht wieder in NaCl über:

$$2NaCl + H_2SO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + 2HCl.$$

6. Antimonchlorid und Schwefelwasserstoff:

$$2SbCl_3 + 3H_2S \rightleftarrows Sb_2S_3 + 6HCl.$$

Zum Schluß beschreiben Vff. noch eine bei den genannten Verss. zum Teil verwendete Druckpumpe für Gase, die erlaubt, den Druck der Gase zu regulieren, ohne mit irgend einer Fl. in Berührung zu kommen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 291—300. Mai. [11/4.] Univ. Toronto.) RUFF.

Anorganische Chemie.

T. Martin Lowry u. John H. West, *Die Überschwefelsäuren.* Die Arbeit wurde unternommen, um aufzuklären, welche Rolle die „Überschwefelsäure" im Akkumulator spielt (ARMSTRONG und ROBERTSON: Proc. Royal Soc. London **50**. 105) und um festzustellen, in welchem Umfange die B. dieser S. in Rechnung gezogen werden muſs bei der Betrachtung der elektrischen Leitfähigkeit von Schwefelsäurelsgg., sowie bei der Besimmung des Ursprungs der Prodd., welche solche Lsgg. bei der Elektrolyse unter verschiedenen Bedingungen liefern (ARMSTRONG, J. Chem. Soc. London **67**. 1156). Hierbei muſsten die Beobachtungen von BERTHELOT über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Schwefelsäure (Ann. Chim. Phys. **14**. 345.) wiederholt werden. Diese Experimente haben zu Resultaten geführt, die von Wichtigkeit sind für die Beurteilung der Konstitution des Prod's., das durch Einw. von Schwefelsäure auf Kaliumpersulfat entsteht und als Oxydationsmittel als „CARO's Reagens" bekannt ist. Man hat angenommen, daſs die CARO'sche S. eine „Überschwefelsäure" ist und aus Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäureanhydrid im Verhältnis $H_2O_2 : SO_3$ zusammengesetzt ist. Die Experimente der Vff. deuten daraufhin, daſs die Zus. dieser S. $H_2O_2 : 4\,SO_3$ ist, während die Säure, deren Salze zuerst von MARSHALL dargestellt wurden, die intermediäre Zus. $H_2O_2 : 2\,SO_3$ hat. Die Glieder einer solchen Reihe von Überschwefelsäuren können vorläufig als „*Perschwefelsäure*", „*Perdischwefelsäure*" und „*Pertetraschwefelsäure*" benannt werden.

Die Zus. der fraglichen S. wurde aufgeklärt, indem das Gleichgewicht bestimmt wurde, welches resultiert, wenn man Lsgg. von Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd in wechselnden Verhältnissen mit einander mischt. Es wurden über 50 verschiedene Mischungen untersucht, und es wurde gefunden, daſs die Veränderung des Gleichgewichtes mit dem Wechsel der Konzentration dargestellt werden kann durch eine Gleichung vom Typus $\frac{c_1}{c_2} = K_1 \left(\frac{c_3}{c_4}\right)^3 + K_2 \left(\frac{c_3}{c_4}\right)^4$ wobei c_1 *und* c_2 die relativen molekularen Konzentrationen an „Überschwefelsäure" und Wasserstoffsuperoxyd, c_3 *und* c_4 die relativen molekularen Verhältnisse der Schwefelsäure und des W. in der Mischung sind. Die „Peroxydation" wird fast vollständig innerhalb der Grenzen H_2SO_4, u. $H_2SO_4 \cdot 5\,H_2O$ bewirkt. Die Resultate zeigen, daſs auſser der „Pertetraschwefelsäure"auch eine kleine, aber wachsende Menge „Perdischwefelsäure" gebildet wird, wenn die Konzentration abnimmt, und qualitative Proben, die nach CARO's Angaben gemacht wurden, zeigen unzweifelhaft, daſs dies wirklich der Fall ist. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 126—27. 13/6.) POSNER.

William H. Sodeau, *Die Zers. von Chloraten. II. Teil. Bleichlorat.* (J. Chem. Soc. London **77**. 717—25 — C. **1900**. I. 1091. Juni The DAVY-FARADAY Research Laboratory und Royal Agricultural College. Cirencester.) POSNER.

E. P. Perman und **G. A. S. Atkinson**, *Dampfdichte von Brom bei hohen Temperaturen. Ergänzende Mitteilung.* In ihrer früheren Mitteilung (Proc. Royal Soc. London **66**. 10; Z. physik. Ch. **33**. 215; C. **1900**. I. 581. 1155) hatten die Vff. übersehen, daſs schon LANGER und V. MEYER die DD. des Broms bei verschiedenen Temperaturen bestimmt hatten. Der von ihnen bei 900° ermittelte Wert 78,88, bezogen auf H = 1, stimmt mit dem von den Vff. erhaltenen Wert 78,6, bezw. 78,8 gut überein. Es findet also eine kleine Dissociation bei 900° statt, die durch die Ggw. des elffachen Volums Stickstoff in den Versuchen von LANGER und MEYER nicht erkennbar vermehrt worden ist. (Z. physik. Ch. **33**. 577—78. 1/6. Cardiff. Univ. College.) BODLÄNDER.

O. Behrendsen, *Das Verhalten des Radiums bei tiefer Temperatur.* Der Vf. hat früher (WIEDEMANN's Ann. **69**. 220) beobachtet, daſs Polonium enthaltende Präparate bei tiefer Temperatur eine geringere Entladungsfähigkeit besitzen. Gleiches ergaben neue Versuche, in denen der Einfluſs der Temperatur der flüssigen Luft auf die Entladungsfähigkeit des *Radiums* untersucht wurde. — Der Vf. bestätigt die Beobachtung von GIESEL, daſs Poloniumpräparate bei längerer Aufbewahrung an entladender Wirkung verlieren. (WIEDEMANN's Ann. [4] **2**. 335—37. Göttingen.) BODLÄNDER.

Clemens Winkler, *Über die vermeintliche Umwandlung des Phosphors in Arsen.* Von F. FITTICA (Leopoldina, März 1900, Heft **36**, Nr. 3, S. 40; Chem.-Ztg. **24**. 483; C. **1900**. I. 1197) ist behauptet worden, daſs es ihm gelungen sei, amorphen Phosphor durch Erhitzen mit Ammoniumnitrat auf höchstens 200° teilweise in Arsen umzuwandeln, und daſs dem synthetisch dargestellten As die Formel PN_2O zukomme. Daſs hier ein „ungeheurer" Irrtum FITTICA's vorliegt, weist der Vf. wie folgt nach: Arsen wird seit mindestens 1000 Jahren in groſsen Quantitäten hüttenmännisch verarbeitet, ohne daſs sich bisher das mindeste Anzeichen dafür ergeben hätte, daſs es kein Element im heute geltenden Sinne sei. — Käuflicher amorpher Phosphor ist fast immer arsenhaltig, weil die zur Zerlegung des Ca-Phosphats verwendete Schwefelsäure, die jetzt beinahe ausnahmslos aus arsenhaltigen Pyriten gewonnen wird, nicht unbedeutende Mengen As enthält. — Der Arsengehalt des amorphen Phosphors läſst sich nach bekannten Methoden quantitativ bestimmen; am ungeeignetsten zur Oxydation des Materials ist allerdings, wegen der Heftigkeit der Rk., das von FITTICA verwendete Ammoniumnitrat; doch kann man auch mit letzterem genaue Zahlen erhalten, wenn man zunächst das Nitrat für sich schm. u. dann unter steter Kontrolle der Temperatur den Phosphor in kleinen Portionen bei etwa 170° einträgt. Die Rk. scheint hierbei im wesentlichen nach der Gleichung:

$$2P + 5NH_4 \cdot NO_3 = 2H_3PO_4 + 7H_2O + 10N$$

zu verlaufen; am Ende des Prozesses, sobald reichlichere Quantitäten Phosphorsäure gebildet sind, tritt ein schwacher Geruch nach Salpetersäure auf; die in geringer Menge sich zeigenden Nebel dürften nichts anderes als verdampfendes salpetersaures Ammonium sein. — Die aus 2 g amorphem, vorher ausgewaschenem und bei 110° getrocknetem Phosphor und 12,9 g $NH_4 \cdot NO_3$ in einer geräumigen Porzellanschale erzielte Schmelze war in W. mit stark saurer Rk. ll.; die mit NH_3 alkal. gemachte und mit H_2O_2 oxydierte Fl. wurde stark eingeengt u. nach dem Erkalten mit etwas mehr als der berechneten Menge ammoniakal. Ammoniummagnesiumchloridlsg. versetzt. Nach 40-stündigem Stehen wurde der Nd. abfiltriert u. mit verd. Ammoniak ausgewaschen; Arsen war im Filtrat nicht nachweisbar. Der Nd. wurde in verd. Schwefelsäure gel. und mit SO_2 reduziert; dann wurde das Arsen durch H_2S als As_2S_3 gefällt. Am nächsten Tage wurde die Fl. durch Erwärmen von der Hauptmenge des H_2S befreit, das Trisulfid abfiltriert, auf dem Filter mit w. verd. Ammoniak gel., die Lsg. eingedampft, der Abdampfrückstand mit Salpetersäure oxydiert u. die so gewonnene Arsensäure mit Magnesiasolution gefällt — Zur Kontrolle wurde die Oxydation des roten Phosphors auch mit anderen Mitteln ausgeführt; der Arsengehalt wurde

bei	Oxydation	durch	salpetersaures Ammonium	zu	1,910%
„	„	„	Salpetersäure	„	1,925 „
„	„	„	Chlor	„	1,920 „
„	„	„	Wasserstoffsuperoxyd . .	„	1,920 „

gefunden, also in allen Fällen übereinstimmend groſs; von einer auch nur teilweisen Umwandlung des Phosphors in Arsen kann mithin nicht die Rede sein.

Die Konstatierung dieser Thatsache giebt dem Vf. Gelegenheit, darauf hinzuweisen, dafs der Irrtum FITTICA's sicherlich vorwiegend dadurch bedingt wurde, dafs „in der anorganischen Chemie neuerdings die gefährliche Neigung hervortrete, sich in Spekulationen zu ergehen, ohne bei deren Verfolgung jener Gründlichkeit Rechnung zu tragen, welche bisher die deutsche Forschung ausgezeichnet hat". — WINKLER mahnt deshalb, bei der Ausbildung der Chemiker speziell auf die Vervollkommnung der analytischen Kenntnisse derselben Wert zu legen, denn „die wirklich erfolgreiche Durchführung anorganisch-chemischer Arbeiten ist nur demjenigen möglich, der nicht allein theoretischer Chemiker, sondern auch vollendeter Analytiker ist". (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1693—97. 11/6. [26/5.] Freiberg [Sachsen.].) STELZNER.

Robert Llewellyn Taylor, *Die Einwirkung von Jod auf Alkalien.* (J. Chem. Soc. London **77**. 725—29. — C. **1900**. I. 844. Juni. Manchester. Central School.) POSNER.

W. Popplewell Bloxam, *Hydrosulfide, Sulfide und Polysulfide des Kaliums u. Natriums.* (J. Chem. Soc. London **77**. 753—70. — C. **99**. II. 173. The DAVY-FARADAY Research Laboratory of the Royal Institution.) POSNER.

L. Barthe, *Über die Ammoniumerdalkaliphosphate.* Veranlafst durch die in verschiedenen Lehrbüchern (KIPPENBERGER: Grundl. f. d. Nachw. v. Giftstoffen **1897**. 222) sich findenden Angaben über die Existenz des Ammoniumbariumphosphats, $BaNH_4PO_4$ hat Vf. versucht, das korrespondierende Sr-Salz darzustellen, jedoch stets an Stelle dieses Di- und Tristrontiumphosphat erhalten.. Auch der Vers., gemäfs der von KIPPENBERGER angegebenen Gleichung das Ammoniumbariumphosphat zu gewinnen, war erfolglos. Es entstand an Stelle der erwarteten Verb. das Dibariumphosphat, $(PO_4)_2Ba_2H_2$. Vf. schliefst hieraus, dafs aufser dem Ammoniummagnesiumphosphat, NH_4MgPO_4, andere Ammoniumerdalkaliphosphate nicht existieren. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 422—25. 5/6.) DÜSTERBEHN.

G. A. Hemsalech, *Über das Bandenspektrum des Aluminiums.* In Bestätigung der Angaben von ARONS kam auch der Vf. bei seinen Versuchen zu dem Ergebnis, dafs das Bandenspektrum des Aluminiums, welches mit Induktionsfunken bei Einschaltung einer Leydener Flasche erhalten wurde, nicht vom Aluminiumoxyd, sondern vom metallischen Aluminium herrührt. Es zeigt sich auch in einer Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre und ist in Sauerstoff nur deshalb schärfer, weil der Funken in Sauerstoff viel kräftiger ist und eine stärkere Dampfentwickelung giebt. (WIEDEMANN's Ann. [4] **2**. 331—34. Paris.) BODLÄNDER.

André Job, *Untersuchungen über die Oxydation der Kobalt- und Cersalze in alkalischer Lösung.* (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s.: C. **98**. II. 409. 504; **99**. I. 471. 1234.) Vf. giebt detaillierte Vorschriften zur Darst. seiner *Ferropyrophosphatlösung* u. deren Verwendung als geeignetes Lösungsmittel bei der *Elektrolyse von Co-Salzen*, sowie als Reduktionsmittel in alkalischer Lsg. in der Mafsanalyse. Mit ihrer Hilfe war es ihm möglich, die eigentümliche Oxydation der Kobaltosalze (rosa) durch H_2O_2 etc. in alkalischer Lsg. zu den viel leichter löslichen Kobaltisalzen (grün) auf die Gleichung:

$$2CoO + O = Co_2O_3$$

zurückzuführen u. die B. einer Verb. $Co_2O_3 \cdot 2CO_2 + H_2O$ wahrscheinlich zu machen, u. hierauf ein titrimetrisches Verf. zur Bestimmung von Co neben Ni u. Fe zu gründen.

Die genannte Rk. läfst sich in saurer Lsg. umkehren, indem die grüne Kobalti-Lsg., in kalte verd. H_2SO_4 eingetragen, blaues Kobaltisulfat entstehen läfst, welches durch H_2O_2 unter Entw. von O wieder zers. wird. Analog dem Co läfst sich auch

das *Cer* durch Ferropyrophosphatlsg. volumetrisch bestimmen. Die Oxydationsprodd. des Ce sind etwas komplizierter, doch liefs sich feststellen, dafs Cerosalze in alkal. Lsg. ohne intermediäre B. von Cerisalzen in Percerisalze übergehen, um aus diesen erst wieder zur mittleren Oxydationsstufe zurückzukehren. Bei der Einw. des H_2O_2 auf die Percersalze tritt noch eine weitere Oxydationsstufe des Cers auf, deren noch unsichere Formel CeO_4 zu sein scheint. (Ann. Chim. Phys. [7] **20**. 205—64. Juni.)
RUFF.

Berthelot, *Die zusammengesetzten Metallradikale: Derivate des Quecksilbers.* (Ann. Chim. Phys. [7] **20**. 158—62. Juni. — C. **1900**. I. 167.) HESSE.

G. A. Hulett, *Die Destillation von Amalgamen und die Reinigung des Quecksilbers.* Es sollte geprüft werden, wie weit sich Quecksilber durch Destillation reinigen läfst, und ob Zink oder Kadmium in mefsbaren Mengen mit den Quecksilberdämpfen übergehen. Die Prüfung der Destillate erfolgte mit Hilfe einer Kette Hg | HgO in CO_2-haltigem W. | Hg. Wurde zu dem Quecksilber der einen Elektrode ein nur wenig verunreinigtes Quecksilber gegeben, so sank die elektromotorische Kraft der Kette sofort. Es war noch möglich, 1 Teil Zink in 10^9 Teilen Quecksilber auf diesem Wege nachzuweisen. Wenn Stofsen und Spritzen bei der Dest. des Quecksilbers vermieden wird, gehen Zink und Kadmium nicht in erkennbarer Weise über. Wenn die Dest. nicht ganz ruhig erfolgt, wird das Destillat durch pulverförmig übergerissene Oxyde verunreinigt. Eine ruhige Dest. erfolgt aufser im Vakuum der Quecksilberluftpumpe auch mit Hilfe der Wasserstrahlluftpumpe, wenn man, ähnlich wie bei der Dest. organischer Fll., durch eine enge Kapillare ein indifferentes Gas durch das Quecksilber eintreten läfst. Bei 210° ist die Dampfspannung des Quecksilbers mindestens 3,10⁷mal so grofs als die des Zinks, wahrscheinlich aber viel gröfser. Auf nassem Wege läfst sich Quecksilber am besten durch Schütteln mit einer angesäuerten Lsg. von Quecksilbernitrat reinigen. (Z. physik. Ch. **33**. 611—21. 1/6. Univ. of Michigan.) BODLÄNDER.

Max Gröger, *Über Kupfercarbonat.* Vf. hat die durch Fällung von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ mit Na_2CO_3 u. $NaHCO_3$ bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden Kupfercarbonatndd. untersucht und folgende Resultate erhalten. 1. Die grünlich-blauen Ndd., welche bei der Fällung einer Lsg. von Na_2CO_3 mit $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ bei gewöhnlicher Temperatur entstehen, sind kolloidal und halten mehr oder weniger Na_2CO_3 absorbiert. Bei Anwendung äquivalenter Mengen beider Lagg. ist im Kupfercarbonat das Molekularverhältnis $CuO : CO_2 = 2 : 1$; mit zunehmendem Überschufs an Na_2CO_3 werden die Ndd. kohlensäureärmer. Ist $CuSO_4$ im Überschufs, so mengt sich dem Kupfercarbonat basisches Kupfersulfat bei. Der Wassergehalt der Ndd. ist, wie bei allen Kolloiden, ein wechselnder. — 2. Bleiben diese amorphen Ndd. mit der Mutterlauge, aus der sie sich abgeschieden, stehen, so werden sie krystallinisch und gehen in das malachitgrüne, körnige *Kupfercarbonat*, $6CuO \cdot 3CO_2 \cdot 4H_2O$ über; je mehr in der Mutterlauge das Na_2CO_3 vorwaltet, desto langsamer erfolgt dieser Übergang, desto grobkörniger aber und dunkler grün wird das Kupfercarbonat. Ist ein sehr grofser Überschufs an Na_2CO_3 in konz. Lsg. vorhanden, so verwandelt sich der ursprünglich amorphe Nd. gröfstenteils in blaue Krystalle von *Natriumkupfercarbonat*, $Na_2CO_3 \cdot CuCO_3 \cdot 3H_2O$ unter Abscheidung einer geringen Menge dunkelbrauner Flocken eines sehr basischen Kupfercarbonats.

3. Der flockige, hellgrünlich-blaue Nd., der aus $NaHCO_3$ durch $CuSO_4$ bei niedriger Temperatur fällt, ist gleichfalls kolloidal und enthält $NaHCO_3$ absorbiert. Im frisch gefällten Nd. ist das Molekularverhältnis $CuO : CO_2 = 8 : 5$ und bleibt beim Austrocknen bei niedriger Temperatur unverändert. Das schwefelsäuretrockene *Kupfercarbonat* hat die Zus. $8CuO \cdot 5CO_2 \cdot 7H_2O$. Ist bei der Fällung $CuSO_4$ im Überschufs, so mengt sich diesem Kupfercarbonat basisches Kupfersulfat bei. —

4. Beim Stehen mit der Mutterlauge geht der aus $NaHCO_3$ gefällte, amorphe Nd. unter allmählichem CO_2-Verlust in das krystallinische, feinkörnige, hellmalachitgrüne Kupfercarbonat, $6CuO \cdot 3CO_2 \cdot 4H_2O$, über. Ein Überschufs von $NaHCO_3$ in der Mutterlauge beschleunigt den Übergang. (Z. anorg. Ch. **24**. 127—38. 8/6. Wien. Chem. Lab. d. k. k. Gewerbeschule.) DÜSTERBEHN.

J. A. Mathews, *Über Wismutkobalticyanid.* In Fortsetzung früherer Verss. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 65; C. **1900**. I. 754) untersuchte Vf. das *Wismutkobalticyanid*, $BiCo(CN)_6$. Dasselbe wird durch Kaliumkobalticyanid aus Wismutlösungen mit einem Gehalt von mindestens 0,0079 g Bi pro Kubikzentimeter gefällt, und zwar um so vollständiger, je konzentrierter die Lösung ist. Ein Überschufs von Kaliumkobalticyanid und die Gegenwart von Essigsäure befördern die Fällung. Der Nd. ist krystallinisch, leicht filtrierbar und enthält Wasser, das erst bei 165° völlig abgegeben wird. Frisch gefällt ist er weifs, wird aber in dem Mafse, als er wässerärmer wird, blau und dunkler. Einmal völlig getrocknet, wird er an der Luft durch Wiederaufnahme von W. rot, was auf eine Zersetzung beim völligen Trocknen schliefsen läfst. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 274—77. Mai [28/4.]. Columbia Univ.) RUFF.

Carl Friedheim u. **Minna Samelson**, *Über Permanganmolybdate. I. Abhandlung.* Unter Permanganmolybdaten werden Verbb. verstanden, die aufser Alkalimetalle (K oder NH_4) Mn und Mo neben O enthalten und mit HCl gekocht, Cl entwickeln. Veranlafst wurde die vorliegende Arbeit durch einige Beobachtungen, die ROSENHEIM und ITZIG (Z. anorg. Ch. **16**. 76—82; C. **98**. I. 436) bei der Darst. der Manganimolybdate machten. — Darst. von Permanganmolybdaten unter Benutzung neuer Darstellungsmethoden. I. Darst. der reinen Ammoniumverbb.: *Ammoniumpermanganmolybdat*, $3(NH_4)_2O \cdot MnO_2 \cdot 9MoO_3 \cdot 7H_2O$, wird wie folgt dargestellt. 100 ccm einer konz. $MnCl_2$-Lsg. (1 l = 875 g wasserfreies Salz) werden mit 1,8 l einer ebenfalls konz. Lsg. von Ammoniumparamolybdat (1 l = 250 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) versetzt, zu dieser Mischung 800 ccm 2,5%ig. H_2O_2 hinzugegeben und sodann das stark gelb gewordene Gemisch längere Zeit über freier Flamme gekocht. Die Fl. färbt sich hierbei unter starker O-Entw. u. Ausscheidung von n. Manganomolybdat tiefrot und wird siedendheifs filtriert, worauf sich beim Abkühlen das Salz in Form homogener, glänzender, kleiner, roter Rhomboeder abscheidet, die durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt, mehrmals rasch mit k. W. gewaschen u. auf Thon an der Luft getrocknet werden. — Das *Ammoniummanganpermanganmolybdat*, $4[(NH_4)_2Mn]O \cdot MnO_2 \cdot 11MoO_3 \cdot 8H_2O$ oder $8[4(NH_4)_2O \cdot MnO_2 \cdot 11MoO_3 \cdot 8H_2O]4MnO \cdot MnO_2 \cdot 11MoO_3 \cdot 8H_2O$, und das *Ammoniumpermanganmolybdat*, $2(NH_4)_2O \cdot MnO_2 \cdot 7MoO_3 \cdot 5H_2O$, entstehen, wenn man an Stelle des 2,5%ig., 3, bezw. 18,5%ig. H_2O_2 verwendet. Gleichen im Aussehen dem zuerst genannten Salz. — Das *Ammoniummanganpermanganmolybdat*, $4[(NH_4)_2Mn]O \cdot MnO_2 \cdot 10MoO_3 \cdot 6H_2O$ oder $17[4(NH_4)_2O \cdot MnO_2 \cdot 10MoO_3 \cdot 6H_2O]3(4MnO \cdot MnO_2 \cdot 10MoO_3 \cdot 6H_2O)$, entsteht, wenn man zu einer Lsg. der von MUTHMANN und NAGEL (Z. anorg. Ch. **17**. 73; C. **98**. II. 269) dargestellten, gelben Verb. $3(NH_4)_2O \cdot 5MoO_3 \cdot 2MoO_4 \cdot 6H_2O$ (250 ccm = 30 g Salz) eine dem Ammoniumgehalt äquivalente Menge $MnCl_2$ hinzufügt, die Mischung kurze Zeit auf freier Flamme zum Sieden erhitzt, vom ausgeschiedenen n. Manganomolybdat abfiltriert u. die dunkelrot gefärbte Lsg. auf Zimmertemperatur abkühlt. Gleicht im Aussehen den drei vorher erwähnten Verbb. — Es steht also anscheinend weder der Gehalt dieser Verbb. an Basis, noch der an MoO_3 in irgend einer Beziehung zu demjenigen an MnO_2, auch entspricht das Verhältnis zwischen disponiblem O u. Mn durchaus nicht ausschliefslich, wie bisher angenommen wurde, dem Oxyd MnO_2, bezw. Mn_2O_3. Das Gleiche gilt auch für die K-Verbb.

II. Darst. reiner K-Verbb. aus H_2O_2 und gemischten Lösungen von

Kaliumparamolybdat und $MnCl_2$. *Kaliumpermanganmolybdat*, $3K_2O \cdot MnO_2 \cdot 8MoO_3 \cdot 3H_2O$, entsteht wie das zuerst beschriebene Ammoniumpermanganmolybdat unter Benutzung von 2,5%ig. H_2O_2. Orangerote, mikrokrystallinische Rhomboeder, viel schwerer l., als die Ammoniumverbindung. — *Kaliummanganpermanganmolybdat*, $4(K_2Mn)O \cdot MnO_2 \cdot 11MoO_3 \cdot 7H_2O$, entsteht bei Verwendung von 3%ig. H_2O_2.

III. Die Umsetzung von Ammoniumverbb. durch KCl. Wird eine bei 80° gesättigte Lsg. der Verb. $3(NH_4)_2O \cdot MnO_2 \cdot 9MoO_3 \cdot 5H_2O$ oder $4(NH_4)_2O \cdot MnO_2 \cdot 10MoO_3 \cdot 6H_2O$ mit einer h. gesättigten KCl-Lsg. versetzt, so scheidet sich das *Kaliumpermanganmolybdat*, $3K_2O \cdot MnO_2 \cdot 9MoO_3 \cdot 5H_2O$, als orangeroter, mikrokrystallinischer Nd. ab. Versetzt man eine Lsg. des Muthmann'schen Salzes $3(NH_4)_2O \cdot 5MoO_3 \cdot 2MoO_4 \cdot 6H_2O$ zunächst mit der äquivalenten Menge $MnCl_2$, sodann mit einer gesättigten Lsg. von KCl und erhitzt die Fl. zum Sieden, so scheidet sich das *Kaliumammoniummanganmolybdat*, $3[K_2(NH_4)_2]O \cdot MnO_2 \cdot 8MoO_3 \cdot 4H_2O$, als orangerotes, mikrokrystallinisches Pulver aus, ohne daſs n. Manganomolybdat auftritt. — Es ergiebt sich hieraus, daſs bei der Umsetzung einer hierin gehörenden Ammoniumverb. mit KCl zwar ein Wechsel im Gehalt an MoO_3 und Basis eintreten kann, wie dies von Rosenheim und Itzig beobachtet wurde, daſs dies aber nicht unbedingt der Fall zu sein braucht, u. vielmehr die der Ammoniumverb. in jeder Beziehung entsprechende K-Verbindung entstehen kann. Ferner kann K u. NH_4 gleichseitig nicht nur, wie dies Rosenheim und Itzig annehmen, mit Mn_2O_3, sondern auch mit MnO_2 verbunden sein. Schlieſslich ist die von den genannten Autoren hervorgehobene Abhängigkeit der Zus. des Anions von der des Kations nicht allgemein gültig, wie aus der Existenz der Verbb. $3K_2O \cdot MnO_2 \cdot 9MoO_3$ und $3K_2O \cdot MnO_2 \cdot 8MoO_3$ hervorgeht.

An diesen ersten Teil schlieſst sich eine experimentelle und theoretische Kritik der früheren Arbeiten über Permanganmolybdate. I. Struve's Verbb. von der allgemeinen Formel $5R_2O \cdot Mn_2O_3 \cdot 16MoO_3 \cdot 12H_2O$. Nach Struve wird die K-Verb. erhalten, wenn man entweder Kaliumtrimolybdat mit Manganooxydhydrat kocht oder besser Cl durch h. gesättigtes Kaliumtrimolybdat leitet und allmählich wss. Mangansulfat hinzusetzt, solange die Fl. sich tiefer rot färbt. Vff. erhielten bei Befolgung der zweiten Methode das *Kaliummanganpermanganmolybdat*, $2K_2O \cdot MnO \cdot MnO_2 \cdot 9MoO_3 \cdot 8H_2O$. Die Ammoniumverb. entsteht nach Struve durch Erhitzen einer Lsg. von Ammoniumparamolybdat mit frisch gefälltem Manganooxydhydrat (wahrscheinlich ein kaliumhaltiges Gemenge von Mangandioxyd und Manganooxyd). Vff. erhielten bei der Einw. von reinem Mangandioxydhydrat auf Ammoniumparamolybdat das Ammoniumpermanganmolybdat $4(NH_4)_2O \cdot MnO_2 \cdot 11MoO_3 \cdot 7H_2O$ und bei der Einw. von manganooxydhaltigem Dioxydhydrat das Ammoniumpermanganmolybdat, $3(NH_4)_2O \cdot MnO_2 \cdot 9MoO_3 \cdot 8H_2O$, zwei Verbb., die in der vorliegenden Abhandlung bereits beschrieben sind. Vff. glauben, zumal die von Struve benutzten analytischen Methoden nicht einwandsfrei sind, mit Bestimmtheit nachgewiesen zu haben, daſs die von Struve beschriebenen Verbb. die Formeln $3(K_2Mn)O \cdot MnO_2 \cdot 9MoO_3$, bezw. $3(NH_4)_2O \cdot MnO_2 \cdot 9MoO_3$, und nicht die eingangs erwähnten Formeln besitzen.

II. Verbb. von Péchard, sowie von Rosenheim und Itzig. Vff. arbeiteten nach den von Péchard (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 29; C. **97**. II. 408) und Rosenheim (l. c.) befolgten Darstellungsmethoden, erhielten aber weder den von ersterem beschriebenen Körper $3(NH_4)_2O \cdot MnO_2 \cdot 12MoO_3$, noch den von Rosenheim u. Itzig dargestellten $2(NH_4)_2O \cdot K_2O \cdot Mn_2O_3 \cdot 10MoO_3$. Es entstanden vielmehr folgende Verbb.: 1. Aus $KMnO_4$ und einem Gemenge von Ammoniumparamolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ u. $MnCl_2$ das *Ammoniumkaliummanganpermanganmolybdat*, $3[K_2(NH_4)_2Mn]O \cdot MnO_2 \cdot 10MoO_3 \cdot 6H_2O$, — 2. durch Einw. von $KMnO_4$ auf Ammoniummanganmolybdat, $(NH_4)_2MnMoO_8O_{11}$, entweder (bei langsamer Krystallisation) das *Ammoniummanganpermanganmolybdat*, $3[(NH_4)_2Mn]O \cdot MnO_2 \cdot 10MoO_3 \cdot 10H_2O$, oder

— 3. (bei gestörter Krystallisation) das *Ammoniumkaliummanganpermanganmolybdat*, $3[K_2(NH_4)_2Mn]O \cdot MnO_2 \cdot 10MoO_3 \cdot 10H_2O$, — 4. aus einem Gemenge von $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ und $KMnO_4$ durch Reduktion mit A. das *Kaliumammoniummanganpermanganmolybdat*, $4[K_2(NH_4)_2Mn]O \cdot MnO_2 \cdot 10MoO_3 \cdot 5H_2O$ und — 5. bei Verwendung eines grofsen Überschusses an Molybdat, im übrigen nach dem Verf. von 4. das *Kaliumammoniummanganpermanganmolybdat*, $3[K_2(NH_4)_2Mn]O \cdot MnO_2 \cdot 10MoO_3 \cdot 8H_2O$.

III. Gegenüberstellung der hier gewonnenen und der von Rosenheim u. Itzig erhaltenen Resultate. Der Unterschied in bezug auf die Oxydationsstufe des Mn zwischen der von den genannten Autoren beschriebenen Ammoniumverb. $2(NH_4)_2O \cdot K_2O \cdot Mn_2O_3 \cdot 10MoO_3 \cdot 5H_2O$ und den hier dargestellten Verbb. fällt sofort weg, wenn man den Körper, wie es in analogen Fällen in der vorliegenden Arbeit wiederholt geschehen ist, als $2(NH_4)_2O \cdot K_2O \cdot MnO \cdot MnO_2 \cdot 10MoO_3$ auffafst. Möglicherweise aber enthält die von Rosenheim u. Itzig dargestellte Verb., wie aus dem benutzten Analysengang geschlossen werden kann, gar kein K, so dafs sie die Zus. $2(NH_4)_2O \cdot MnO \cdot MnO_2 \cdot 10MoO_3$ besäfse. Durch Umsetzung dieser Verb. mit KCl erhielten die genannten Autoren die K-Verb. $3K_2O \cdot MnO_2 \cdot 8MoO_3$, was ebenfalls für die Richtigkeit der letzteren Annahme spricht.

IV. Die Ergebnisse Péchard's. Vff. sind geneigt, anzunehmen, dafs die von Péchard dargestellten Verbb. $3R_2O \cdot MnO_2 \cdot 12MoO_3$ ein Molekül MoO_3 weniger enthalten, da bei der von Péchard gewählten Trennungsmethode — Erhitzen der Verbb. im HCl-Strom auf 360° — sich gleichzeitig mit dem Mo etwas Mn verflüchtigt. So würde z. B. der Ammoniumverb. thatsächlich die Formel $3(NH_4)_2O \cdot MnO \cdot MnO_2 \cdot 11MoO_3 \cdot 9H_2O$ zukommen, wodurch diese sich vollständig den in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Verbb. $4(R'_2R'')O \cdot MnO_2 \cdot 11MoO_3 \cdot 8H_2O$ und $4R'_2O \cdot MnO_2 \cdot 11MoO_3 \cdot 7H_2O$ anreiht. — Zum Schlufs stellen Vff. die Resultate ihrer Arbeit in einer Tabelle zusammen. (Z. anorg. Ch. **24**. 65—107. 8/6. [März.] Anorg. Lab. d. Univ. Bern.) Düsterbehn.

Carl Friedheim und C. Castendyck, *Über Silicovanadinmolybdate*. Die Ergebnisse der von dem einen Vf. angestellten Unterss. über komplexe Verbb. (u. a. Z. anorg. Ch. **6**. 11; C. **94**. I. 723) haben die Vff. veranlafst, auch solche Verbb. zu prüfen, die nicht nur zwei, sondern drei Säurereste mit derselben Basis gekuppelt enthalten; sie wählen Siliciumdioxyd, Vanadinpentoxyd und Molybdäntrioxyd, weil deren scharfe Trennung möglich ist, und Silicovanadate nicht bekannt sind.

Die Silicovanadinmolybdate entstehen am besten durch Umsetzung von Vanadaten mit Silicomolybdaten, und zwar wurden die Prodd. der Einw. von 800 g Ammoniumsilicomolybdat und 180 g Ammoniumvanadat in 1,5 l W., die bei Wasserbadtemperatur zusammengebracht wurden, untersucht, indem sie fraktionierter Krystallisation unterworfen wurden. Es bildet sich einerseits ein in glänzenden roten Krystallen auftretendes *Ammoniumsilicovanadinmolybdat*, andererseits gelbe bis braunrote *Ammoniumvanadinmolybdate* von wechselnder Zus. Das erstere wird mechanisch von letzteren getrennt, letztere werden durch Waschen mit wenig eiskaltem Wasser rein erhalten. Die entstehenden Ammoniumvanadinmolybdate: $2(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 5MoO_3 \cdot 8H_2O$ (gelb); $(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2MoO_3 \cdot 4H_2O$ (gelbgrün); $2(NH_4)_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 4MoO_3 \cdot 11H_2O$ (hellbraun); $(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 2MoO_3 \cdot 8H_2O$ (rotbraun) $4(NH_4)_2O \cdot 12V_2O_5 \cdot 5MoO_3 \cdot 24H_2O$ (braunrot) sind wohlcharakterisierte Verbb. Mit steigender Konzentration der krystallisierenden Lsg. wächst ihr Vanadingehalt, und fällt ihr Molybdängehalt.

Die Unters. des *Ammoniumsilicovanadinmolybdats* geschah in Anlehnung an ein von Rose für ähnliche Zwecke benutztes Verf., indem (zur *Trennung der SiO_2* von den beiden anderen SS.) die in einem Platinschiffchen befindliche Substanz, nach Vertreibung von W. u. NH_3 durch vorsichtiges Erhitzen, bei mäfsig erhöhter Tem-

peratur in einem Glasrohr der Einw. gasförmiger trockener. HCl ausgesetzt wurde. Hierdurch werden Oxychloride des Mo und V verflüchtigt, die sich in einer angeschliffenen, mit W. gefüllten Vorlage verdichten. Gegen Schluß läßt man zu dem noch warmen Schiffcheninhalt Luft treten, wodurch stets vorhandene niedere Oxyde beider SS. oxydiert werden und durch erneutes Erhitzen gleichfalls verflüchtigt werden können. Trotzdem haften dem SiO_2 hartnäckig geringe Mengen V_2O_5 an; es muß deshalb nach erfolgter Wägung mit Fluorwasserstoffsäure und H_2SO_4 verflüchtigt werden, worauf der Rückstand gelinde geglüht und als V_2O_5 berechnet wird. Das Mo wird aus dem stark sauren Destillat mit H_2S gefällt und als MoO_3 gewogen. Das V wird in einer besonderen Substanzprobe maßanalytisch (jodometrisch) ermittelt. Es ergab sich die Formel $3(NH_4)_2O$, SiO_2, V_2O_5, $11\,MoO_3 + 27\,H_2O$. und seiner B. entspricht nach obigen Resultaten annähernd die Gleichung:

$$5\,[2(NH_4)_2O \cdot SiO_2 \cdot 12\,MoO_3 + 8\,H_2O] + 7[(NH_4)_2O \cdot V_2O_5] + xaq = 5\,[3(NH_4)_2O \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 11\,MoO_3] + 2\,(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 5\,MoO_3 + (x + 40)aq.$$

Die wss. Lsg. wird durch NH_3 zers., wobei sich vielleicht Silicovanadate bilden, und durch verd. H_2SO_4 beim Kochen intensiv rot gefärbt, während k. konzentrierte S. einen gelben, beim Kochen unter Abscheidung von $Si(OH)_4$ mit blutroter Farbe sich lösenden Nd. erzeugt. Verd. HCl bewirkt gleichfalls Zers. Blei-, Silber-, Merkuronitrat erzeugen gelbe, voluminöse Ndd., welche beim Stehen in der Mutterlauge sich in charakteristischer Weise verändern. Mn, Co-, Ni-, Fe^{III}, Mg- und Ba-Salze fällen die kaltgesättigte Lsg. nicht.

Beim Umkrystallisieren des Salzes erhält man drei neue, gut charakterisierte Verbindungen.: 1. $3\,(NH_4)_2O \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 9\,MoO_3 \cdot 20\,H_2O$; 2. $3\,(NH_4)_2O \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 10\,MoO_3 \cdot 21\,H_2O$; 3. $3\,(NH_4)_2O \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 15\,MoO_3 \cdot 24\,H_2O$, die weder in der Farbe, noch in der Krystallform stark voneinander und von dem oben beschriebenen Körper differieren. Auch gegen SS., Basen und Salze verhalten sie sich im allgemeinen wie letzterer, nur die Ag-, Pb- und Hg^I-Salze zeigen in den erzeugten Ndd. gewisse Unterschiede. Dagegen erlaubt die Bestimmung der DD. der festen Verbb. und ihrer bei 18° gesättigten Lsgg. eine scharfe Unterscheidung, indem mit zunehmendem Gehalt an MoO_3 auch die D ansteigt.

Die beiden Verbb. mit dem niedrigsten und höchsten Gehalt an MoO_3 sind unzersetzt umkrystallisierbar. Alle 4 Verbb. geben mit gesättigter Kaliumchloridlösung grobkrystallinische, gelbrote Fällungen, die ihrer Zus. zufolge in gleicher Beziehung zu den Ammoniumverbb. stehen, indem bei allen 2 Mol. $(NH_4)_2O$ durch die äquivalente Menge K_2O ersetzt sind: 1. $(NH_4)_2O \cdot 2\,K_2O \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 9\,MoO_3 + 20\,H_2O$. 2. $(NH_4)_2O \cdot 2\,K_2O \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 10\,MoO_3 + 21\,H_2O$ 3 $(NH_4)_2O \cdot 2\,K_2O \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 11\,MoO_3 + 12\,H_2O$; 4. $(NH_4)_2O \cdot 2\,K_2O \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 15\,MoO_3 + 14\,H_2O$. Die vier Kaliumverbindungen verhalten sich wie die entsprechenden Ammoniumverbb.; auch hier ist eine Unterscheidung durch Ermittelung der physikalischen Konstanten möglich. — Beim Eintritt von 4 Kaliumatomen für 4 NH_4-Gruppen, wächst die D. der festen Körper konstant um 0,0634; eine ähnliche Regelmäßigkeit beherrscht auch die DD. ihrer Lsgg.

Vff. setzen ihre Unterss. fort. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1611—29. 11/6. [30/5.] Univ. Lab. Bern.) RUFF.

Oechsner de Coninck, *Über eine Art der Zersetzung einiger Metallperchloride.* Eine verd., wss. Lsg. von *Goldchlorid* wird zers., wenn sie über Tierkohle filtriert wird. Ein Filter, das sich in einem Trichter von 8—10 cm Durchmesser befand, wurde zu ¾ mit Tierkohle gefüllt, letztere mit W. befeuchtet und durch dieselbe die Goldchloridlsg. dreimal hindurchfiltriert. Das Filtrat enthielt kein Au; $AgNO_3$ rief indessen einen Nd. von AgCl hervor. Die gleiche Goldlsg. blieb beim Filtrieren durch

feinen Sand unverändert. Koks und Sägemehl wirken, mehr oder weniger schnell, wie Tierkohle, Ziegelmehl endlich absorbiert unter den gleichen Bedingungen das $AuCl_3$ völlig oder fast völlig. Verd. Lagg. von *Platinchlorid* und *Eisenchlorid* werden durch Tierkohle gleichfalls zers. Andererseits bleiben verd., wss. Lagg. von $NiCl_2$, $CoCl_2$, $FeCl_2$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$, $CuCl_2$ und $MgCl_2$ völlig unverändert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1551—52. [5/6.*].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

S. Ruhemann und **E. Stapleton**, *Kondensation von Acetylendicarbonsäureäthylester mit Basen und β-Ketonsäureestern.* Die früher durch Einw. von Acetessigester u. Benzoylessigester auf Chlorfumarsäureester erhaltenen Ester (J. Chem. Soc. London **69**. 530. 1383; C. **96**. I. 1226; II. 875 u. J. Chem. Soc. London **71**. 323; C. **97**. I. 967) wurden folgendermafsen formuliert:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5\cdot C{=}CH\cdot COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} COOC_2H_5\cdot C{=}CH\cdot COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5\cdot CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{array}.$$

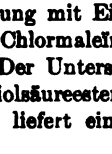
Es wurde gefunden, dafs diese Ester identisch sind mit denjenigen, welche bei Anwendung von Acetylendicarbonsäureester an Stelle von Chlorfumarsäureester entstehen (J. Chem. Soc. London **75**. 784; C. **99**. II. 608). Spätere Betrachtungen (J. Chem. Soc. London **77**. 242; C. **1900**. I. 816) führten dann zu dem Schlufs, dafs diesen Estern folgende Formeln zukommen:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} COOC_2H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{array}.$$

Acetakonitsäureester — Benzoylakonitsäureester

Diese Formeln stehen im Einklang mit der Thatsache, dafs diese Ester keine Färbung mit Eisenchlorid geben, und dafs bei Anwendung von Chlorfumarsäureester und Chlormaleïnsäureester die gleichen Verbb. entstehen.

Der Unterschied im Verhalten des Acetylendicarbonsäureesters und des Phenylpropiolsäureesters zeigt sich auch in den Rkk. mit Guanidin u. Benzamidin. Erstere Base liefert eine cyklische Verb., welche zugleich basische und saure Eigenschaften hat und als *Amidohydroxypyrimidincarbonsäureester* von nebenstehender Konstitution angesehen wird. Dieser Ester verändert sich beim Kochen mit Kaliumhydroxyd nicht weiter, sondern wird nur zur entsprechenden Säure hydrolysiert. Die Rk. von Benzamidin mit Acetylendicarbonsäureester verlief unerwarteterweise in folgendem Sinne:



$$2C_6H_5\cdot C\langle\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix} + COOC_2H_5\cdot C{\equiv}C\cdot COOC_2H_5 = C_{18}H_{12}N_4O_2 + C_2H_5OH + H_2,$$

wobei rubinrote Krystalle einer Substanz entstehen, die *Glyoxalinrot* genannt wird und wahrscheinlich die Konstitution I. hat. Danach ist die Verb. nahe verwandt mit Indigo und Pyrazolblau. Beim Kochen mit Eg. nimmt Glyoxalinrot 1 Mol. W. auf und geht über in eine *Substanz* $C_{18}H_{14}N_4O_3$, die in gelben Nadeln krystallisiert

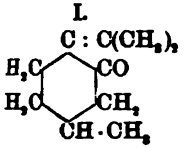
I.

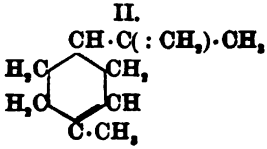
II.

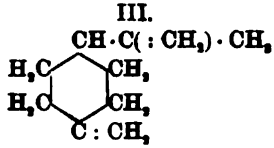
und wahrscheinlich Struktur II. hat. Sie löst sich in Kalilauge mit gelber Farbe,

die nach u. nach in die rotviolette Farbe der alkal. Lsg. von Glyoxalinrot übergeht. Dieselben Verbb. entstehen sowohl aus Guanidin, wie aus Benzamidin bei Anwendung von Chlorfumarsäureester anstatt Acetylendicarbonsäureester. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 121—23. 13/6.) POSNER.

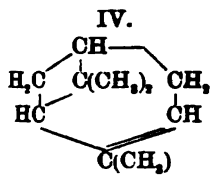
F. W. Semmler, *Pseudo- und Orthoklasse der Terpene, Terpenalkohole, Terpenketone etc.* Während die Ggw. von mit einem Ringkohlenstoffatom durch doppelte Bindung verknüpften Isopropylengruppen in der Terpenreihe schon häufiger, vom Vf. z. B. beim Pulegon (I.), nachgewiesen worden ist, war das Vorkommen außerhalb des Kernes stehender, doch mit diesem durch eine doppelte Bindung vereinigter Methylengruppen bisher noch nicht sicher festgestellt. — Der Vf. ist jedoch der Ansicht, daß Verbb., die den Komplex enthalten, sich häufiger finden sollten, als bisher angenommen wurde; das Erkennen derselben wird nur durch den Umstand erschwert, daß derartige Substanzen, die der Vf. als *„Pseudoklasse"* der Terpene bezeichnet, mit Halogenwasserstoffsäuren die gleichen Additionsprodd. liefern (und liefern müssen, weil das Halogen immer an das mit Wasserstoff am wenigsten be-

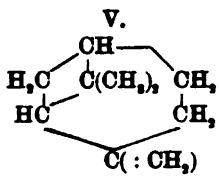
I.


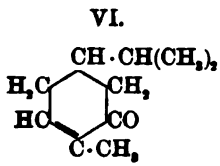
II.


III.


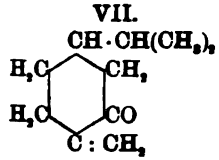
ladene Kohlenstoffatom zu treten pflegt), wie die Isomeren, deren Doppelbindung im Kern festgelegt ist, und die nach dem Vf. die *„Orthoklasse"* der Terpene bilden. — SEMMLER hält es z. B. für wahrscheinlich, daß das *Dipenten* nicht ausschließlich, wie allgemein angenommen wird, die optisch-inaktive Form des gewöhnlichen *Orthodimonens* ist, sondern ein Gemisch des letzteren (II.) mit ziemlich viel des gleichfalls optisch-inaktiven *Pseudolimonens* (III.) darstellt. — Auch beim *Pinen* scheint neben

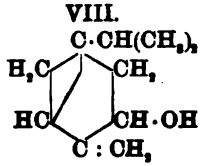
IV.


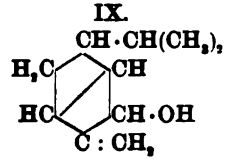
V.


VI.


der Orthoform (IV.) eine Pseudoform (V.) existenzfähig zu sein, die dann mit dem *Nopinen* von BAEYER identisch wäre. — Das Gleiche gilt ferner für das *Carvon*, dessen Orthomodifikation nach TIEMANN und SEMMLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2145; C. **95**. II. 783) die Konstitutionsformel VI. besitzt, während die Pseudomodifikation dem Schema VII entsprechen müßte. — Auch das *Sabinol* rechnet der Vf.

VII.


VIII.


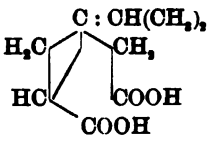
IX.


zur Pseudoklasse der Terpene; die von ihm aufgestellte Formel VIII unterscheidet sich etwas von der von FROMM vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1191;

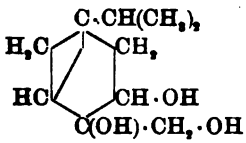
C. **1900**. I. 1221) entwickelten (IX.), doch ist beiden die Annahme einer isolierten, doppelt gebundenen Methylengruppe gemeinsam.

Sabinol. Der Vf., dem bei der Niederschrift seiner Abhandlung nur die ältere Arbeit FROMM's über das Sabinol (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2029; C. **98**. II. 786) bekannt war, ermittelte für den A. die Konstanten: D^{20}. 0,9432; n_D 1,488; hieraus Mol.-Refrakt. gef. 46,5, ber. für eine Verb. $C_{10}H_{16}O$ mit nur einer Doppelbindung 45,05. (Also auch hier übersteigt die gefundene Zahl, wie beim Tanaceton und den meisten der weiter unten beschriebenen Verbb., erheblich die berechnete.) — Zur Aufklärung der Frage, ob Sabinol ein primärer, sekundärer oder tertiärer A. ist, wurde die Zinkstaubrk. herangezogen; das Resultat war, im Gegensatz zu den beim Linalool u. Isoborneol (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 774; C. **1900**. I. 856) erhaltenen, ein wenig deutliches, sprach aber immerhin, wie auch die aus den Molekulargewichtsbestimmungen berechnete Kurve dafür, daſs ein sekundärer A. vorliegt. — Mit Phtalsäureanhydrid, dem von STEPHAN (J. pr. Chem. [2] **60**. 248; C. **99**. II. 667) aufgefundenen Erkennungsmittel für primäre AA., wurden keine Phtalestersäuren erhalten. — Bei der Oxydation des Sabinols mit $KMnO_4$ hat FROMM die α-Tanacetogendicarbonsäure (X.) beobachtet; die Rk. läſst sich jedoch, wie der Vf. ge-

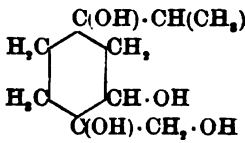
X.



XI.

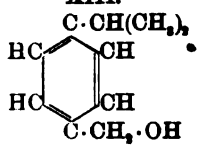


XII.

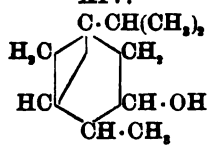


funden hat, bei der Bildung des *Sabinolglycerins* (XI.) aufhalten; Krystalle aus W.; F. 152—153°. Diese Verb., die völlig gesättigten Charakter zeigt, geht bei kurzem Kochen mit ganz verd. SS. in *Cuminalkohol* (XIII.) über. Hierdurch ist bewiesen, daſs im Sabinolglycerin die eine Hydroxylgruppe in der Seitenkette haftet. Da ferner das Sabinol durch Natrium und Amylalkohol unter Aufnahme von 2 H-Atomen zum *Tanacetylalkohol* reduziert wird, so kann es nur eine Doppelbindung enthalten, und die Hydroxylgruppe muſs im Ringe an der für den Tanacetylalkohol (XIV.) bewiesenen Stelle stehen. Ferner ergiebt sich hieraus, daſs die 10 Kohlenstoffatome im Sabinol dieselbe Anordnung haben müssen wie im Tanaceton und Carvakrol. Daſs die Doppelbindung des Sabinols sich in der Seitenkette finden muſs, zeigt der Verlauf der Oxydation, die, wie oben erwähnt, zu einem dreiwertigen und nicht zu einem Ketoalkohol führt. — Diese Ergebnisse machen die B. des Sabinolglycerins und des Cuminalkohols verständlich; bei der letzteren Rk. ist die intermediäre Entstehung eines Wasseranlagerungsprod. XII. anzunehmen. — Beim kurzen Kochen

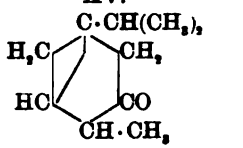
XIII.



XIV.



XV.

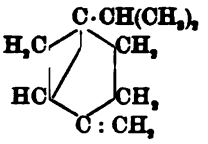


mit Zinkstaub wandelt sich Sabinol in *Tanaceton* (XV.) um. Dieser bisher ohne Analogie dastehende Übergang eines ungesättigten A. in ein Keton ist vielleicht so zu deuten, daſs der Zinkstaub, wie in der Piperidinreihe, zuerst Wasserstoff abspaltet, d. h. die $CH_2 \cdot OH$-Gruppe zur CO-Gruppe oxydiert, und dann den Wasserstoff in statu nascendi an die benachbarte doppelte Bindung anlagert. — Die von FROMM inzwischen genau beschriebene Umwandlung des Sabinols in *p-Cymol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot$

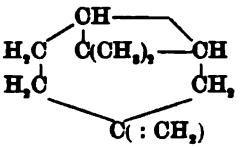
$CH(CH_3)_2$, hat auch der Vf. bei der Einw. von A. und einigen Tropfen Schwefelsäure beobachtet.

Sabinen. Das aus der Fraktion 162—170° zu isolierende (von FROMM ebenfalls erhaltene und analysierte) *Terpen* $C_{10}H_{16}$ nennt der Vf. *Sabinen*; Kp. 162—166°; D. 0,84; $n_D = 1{,}461$; $[\alpha]_D$ ca. $+63°$; vereinigt sich mit 1 Mol. Brom zu einem öligen *Dibromid* der D. 1,5, welches sich als gesättigte Verb. erwies. — Oxydiert man Sabinen unter Eiskühlung mit der einem Atomgewicht Sauerstoff entsprechenden Menge $KMnO_4$, so erhält man das *Sabinenglykol*, $C_{10}H_{18}O_2$; dasselbe schmilzt, durch Dest. und Umkrystallisieren aus W. gereinigt, bei 54°; Kp_{15}. 148—150°; D. 1,021; $n_D = 1{,}402$; liefert beim Erwärmen mit sehr verd. SS. *Dihydrocuminalkohol*, $C_{10}H_{16}O$. Mit Wasserdampf flüchtiges Öl; Kp. ca. 242°; D. 0,9572; $n_D = 1{,}5018$; ergiebt bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure Cuminalkohol und Cuminaldehyd. — Durch die B. des Dihydrocuminalkohols ist bewiesen, daſs im Sabinenglykol die eine OH-Gruppe in der Seitenkette steht. — Dampft man das von dem Glykol durch Ä. befreite Oxydationsprod. des Sabinens stark ein und säuert an, so extrahiert Ä. ein Gemisch zweier SS., vom welchen die eine ein wl. Na-Salz besitzt. Die aus letsterem abgeschiedene *Sabinensäure*, $C_{10}H_{20}O_3$, schm., aus W. umkrystallisiert, bei 57°, giebt ein wl. Cu-Salz und ist eine α-Oxysäure. Bei der Oxydation, z. B. mit PbO_2, geht die

XVI.



XVII.



S. unter Entw. von CO_2 in *Sabinenketon*, $C_9H_{14}O$, über, das auch im direkten Oxydationsprod. des Sabinens mit $KMnO_4$ enthalten ist. Mit Wasserdampf flüchtiges Öl; Kp. 213°; D. 0,945; $n_D = 1{,}4629$; $[\alpha]_D$ (im 100 mm Rohr) ca. $-18°$. — Semicarbazon. F. der aus A. umkrystallisierten Substanz 135—137°. — Beim Destillieren, auch im Vakuum, spaltet die Sabinensäure H_2O und H_2 ab unter B. von *Cuminsäure*, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. — Im Einklang mit diesen Rkk. kann man dem Sabinen die Formel XVI oder XVII zuschreiben, welche es beide als zur Klasse der Pseudoterpene gehörig charakterisieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1455—67. 28/5. [14/5]. Chem. Inst. d. Univ. Greifswald.) STELZNER.

L. Bouveault, *Rhodinol und Citronellol.* Vf. wendet sich nochmals gegen die Behauptung von TIEMANN u. SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 925; C. **96**. I. 1069), daſs Rhodinol und Citronellol chemisch identisch seien. Er stützt seine Darlegungen, daſs die beiden Alkohole verschieden sein müssen, obwohl keine chemischen Thatsachen dafür bekannt geworden sind, einerseits auf die Arbeit von HARRIES u. ROEDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 355; C. **1900**. I. 196), andererseits auf die Verschiedenheit der beiden entsprechenden Aldehyde, deren Umwandlungen nochmals studiert worden sind (siehe das nachstehende Ref.). Wie früher bereits entgegen den Darlegungen von TIEMANN beschrieben worden ist, wandelt sich das *Rhodinal* in Menthon, das *Citronellal* in Isopulegol um. Dieselbe Differenz, welche zwischen diesen beiden Aldehyden besteht, muſs auch bei den entsprechenden Alkoholen vorhanden sein, wenn sie auch nicht klar zum Ausdruck kommt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 458—63. 5/6.) HESSE.

L. Bouveault, *Über die Umwandlung des Rhodinals in Menthon.* Nach den Darlegungen von TIEMANN und SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 33; C. **97**. I. 415) soll das von BARBIER und BOUVEAULT (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 737; C. **96**. I. 995) dargestellte Semicarbazon vom F. 186° das Semicarbazon des race-

mischen Isopulegons sein. Die Analyse des Prod. ergab aber auf $C_{11}H_{21}N_3O$ stimmende Zahlen, aufserdem ist das Semicarbazon optisch-aktiv, es kann also nicht das Semicarbazon des racemischen Isopulegons sein. Das aus diesem Semicarbazon regenerierte Keton hat die Formel $C_{10}H_{18}O$, ist wie Menthon gesättigt, hat $\alpha_D = -10°$. Die Umwandlung von Rhodinal in Menthon ist also von neuem festgestellt. — Die Behauptung von TIEMANN u. SCHMIDT, dafs das Rhodinol aus Pelargoniumöl zum Teil racemisiert ist, ist richtig. Die bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehende β-Methyladipinsäure hat F. 84—85°. Bei mehrfachem Umkrystallisieren liefert die S. aber eine S. vom F. 95°, welche Vf. früher als α-Methyladipinsäure betrachtet hat. Diese S. ist indessen als die racemische β-Methyladipinsäure erkannt worden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 463—66. 5/6. Nancy. Chem. Inst.) HESSE.

A. Haller und **J. Minguin**, *Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Rechtsbenzylidencampher, Monobrombenzylcampher, Rechtsbenzylidencampholsäure u. Rechtsphenyloxyhomocampholsäure.* Löst man 50 g fein gepulv. Rechtsbenzylidencampher in 300 g Eg., welcher mit HBr gesättigt ist, auf u. überläfst die Lsg. 4—6 Wochen sich selbst, so scheiden sich nach dieser Zeit weifse Krystalle des *Brombenzylcamphers*, $C_{17}H_{21}OBr = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot CHBr\cdot C_6H_5\\ CO\end{matrix}$, F. 46°, $\alpha_D = +53{,}3°$ (in alkoh. Lsg.), ll in Ä., A. u. Bzl., unl. in W. aus. — Erhitzt man dagegen den Benzylidencampher oder auch den Monobrombenzylcampher mit Eg.-HBr im Autoklaven auf 100°, so entstehen die *Rechtsbenzylidencampholsäure*, $C_{17}H_{22}O_2$ = Formel I., glasartige M., u. die *Rechtsphenyloxyhomocampholsäure*, $C_{17}H_{24}O_3$ = Formel II., F. 217°, $\alpha_D = +68{,}6°$ (in alkoh. Lsg.). — Der *Phenyloxyhomocampholsäuremethylester*, $C_{18}H_{26}O_3 = CO_2CH_3\cdot C_8H_{14}\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$, wird durch Einw. von CH_3J auf das Ag-Salz der S. gewonnen, F. 105°, $\alpha_D = +66{,}4°$ (in Toluollsg.) Esterifiziert man die Phenyloxyhomocampholsäure mit HCl und Methylalkohol, so wird der *Rechtsbenzylidencampholsäuremethylester*, $C_{18}H_{24}O_2$, Kp_{15}. 205—210°, $\alpha_D = +20°$ (in Toluollsg.) erhalten. Beim Verseifen liefert dieser Ester wieder die glasartige Benzylidencampholsäure, welche ihrerseits beim Esterifizieren auch wieder den betreffenden Ester giebt. Die erhaltenen Resultate werden von den Vff.'n noch eingehender erklärt, insbesondere geben sie für die B. der beiden SS. aus dem Benzylidencampher folgende Reaktionsgleichungen:

I. $$C_8H_{14}<\begin{matrix}C=CH\cdot C_6H_5\\ CO\end{matrix} + H_2O = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH=CH\cdot C_6H_5\\ COOH\end{matrix}$$

Benzylidencampholsäure.

II. $$C_8H_{14}<\begin{matrix}C=CH\cdot C_6H_5\\ CO\end{matrix} + 2H_2O = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\cdot CHOH\cdot C_6H_5\\ COOH\end{matrix}$$

Phenyloxyhomocampholsäure.

(C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1362—66. [21/5.*].) HESSE.

Arthur Lapworth, *Derivate der Cyancampher- und Homocamphersäure.* Cyancampher wird leicht in grofsen Mengen durch eine Modifikation der Methode von BISHOP, CLAISEN u. SINCLAIR (LIEBIG's Ann. **281**. 351) erhalten. *Chlorcyancampher*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CCl\cdot CN\\ CO\end{matrix}$ krystallisiert in glänzenden Prismen v. F. 98—100°. Cyancampher und seine Brom- und Chlorderivate sind dimorph. Wenn die Halogenderivate des Cyancamphers mit starken wss. Alkalien erhitzt werden, so tritt Reduktion ein, und es entsteht Cyancampher und *Homocamphoramsäure*, $C_8H_{14}(COOH)CH_2\cdot CONH_2$. Letztere krystallisiert in grofsen Prismen v. F. 209—210° unter Zers. *Homocampher-*

säure krystallisiert gut aus Nitrobenzol in weißen, anscheinend einaxigen Nadeln. Wird Homocamphersäure mit Brom im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, so tritt bei 140° Rk. ein, aber es wird viel mehr als ein Mol. Brom verbraucht, und die Prodd. sind schwierig zu isolieren. Wenn sie in Ggw. von Phosphorpentabromid bromiert wird, und das Prod. mit A., Diäthylanilin und alkoh. Kalilauge nach einander behandelt wird, so entsteht ein *Lakton*, $C_{10}H_{16}O_2$. Dasselbe ist mit Dampf flüchtig und krystallisiert in farblosen Nadeln vom F. 146°. *α-Bromhomocamphersäure*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CHBr\cdot COOH\\COOH\end{matrix}$ entsteht durch Erhitzen von Homocamphersäuredichlorid mit Brom auf dem Wasserbad. Sie krystallisiert aus Essigester in kleinen, sechsseitigen Blättern und aus Bzl. in Nadeln. F. 181—182°; ll. in Chlf. und Bzl. Wird der Diäthylester dieser S. mit Diäthylanilin erhitzt, so verliert er Bromäthyl und giebt den Äthylester der *Homocamphansäure*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot COOH\\O\\CO\end{matrix}$. Dieselbe S. wird erhalten, wenn man eine wss. Lsg. von Natriumbromhomocamphersäure erwärmt. Sie krystallisiert in glänzenden Nadeln oder sechsseitigen Platten vom F. 161—162°. Es werden jetzt Verss. angestellt, die Dehydrohomocamphersäure, $C_8H_{12}<\begin{matrix}CH\cdot COOH\\COOH\end{matrix}$ zu erhalten, deren Oxydation interessante Resultate verspricht. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 128—29. 13/6.) POSNER.

H. v. Soden u. W. Rojahn, *Über das Sesquiterpen des Ingweröles.* Der hauptsächlichste Bestandteil des Ingweröles ist ein Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, welches *Zingiberen* genannt wird. Dasselbe wurde dargestellt, indem Ingweröl im Vakuum fraktioniert und die unter 8—10 mm Druck bei 120—125° übergehenden, wenig ingwerartig riechenden Anteile mit alkoh. KOH verseift und wieder im Vakuum fraktioniert wurden. Die Hauptfraktionen zeigen einheitliche Kp. und bestehen aus reinem Zingiberen. — Letzteres bildet ein farbloses, fast geruchloses Öl von dem auffallend niedrigen D^{15}. 0,872; optische Drehung −69° (100 mm Rohr), Kp. 269—270°, Kp_{14}. 134°. Es ist in Ä., PAe., Bzl. u. absol. A. ll. u. bildet mit 4 Br ein flüssiges Tetrabromid. Die HBr- u. HCl-Additionsprodd. sind ebenfalls flüssig; ein Nitrosochlorid oder Nitrosat konnte nicht dargestellt werden.

Die Vorläufe des Ingweröles enthalten geringe Mengen aldehydartige Substanzen (Fettaldehyde?). (Pharm. Ztg. **45**. 414—15. 30/5. [14/5.] Leipzig. Lab. v. HEINE & Co.) V. SODEN.

M. Guerbet, *Santalene und Santalole.* (Fortsetzung von C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 417; C. **1900**. I. 604. 859.) Die Santalene sind farblose, ölige Fll., welche bei −20° nicht erstarren, sie werden an der Luft unter Verharzung oxydiert. *α-Santalen* hat Kp. 253—254° (korr.), D^0. 0,9134, α_D = −13,98°, das *β-Santalen* hat Kp. 263—264° (korr.), D^0. 0,9139, α_D = −28,55°. Beim Erhitzen mit Essigsäure auf 180—190° (Rohr) verbinden sich die Santalene langsam unter B. geringer Mengen Acetate. Das *α-Santalenacetat*, $C_{15}H_{24}\cdot C_2H_4O_2$, hat Kp_{14}. 164—165°, das *β-Santalenacetat*, $C_{15}H_{24}\cdot C_2H_4O_2$, hat Kp_{14}. 167—168°. Beide sind schwach, aber angenehm riechende Fll. — Beide Santalene bilden flüssige Dichlorhydrate der Formel $C_{15}H_{24}\cdot 2HCl$; *α*-Santalenchlorhydrat hat α_D = +6,1°, *β*-Santalenchlorhydrat, α_D = +8°. — Läßt man auf die in PAe. gel. Santalene eine Lsg. von Nitrosylchlorid in PAe. unter Kühlung im Kältegemisch einwirken, so entstehen mit einer Ausbeute von 50% Nitrosochloride. *α*-Santalen giebt nur ein *α-Santalennitrosochlorid*, F. 122°, fast unl. in A. und Essigäther, ll. in PAe. und Bzl. Beim Umsetzen mit Piperidin giebt das Nitrosochlorid ein *α-Santalennitrolpiperidid*, $C_{15}H_{24}(NO)(NC_5H_{10})$, feine Nadeln (aus A.), F. 108—109°. — Das *β*-Santalen giebt zwei Nitrosochloride, welche beide in A. l. sind. Durch Umkrystallisieren aus 95%ig. A. lassen sich die beiden Isomeren

trennen. Das *β-Santalennitrosochlorid*, welches in A. schwerer l. ist, als das Isomere, hat F. 152°, giebt mit Piperidin ein *β-Santalennitrolpiperidid*, F. 101°. Das in A. leichter lösliche isomere *β-Santalennitrosochlorid*, F. 106°, bildet ein *β-Santalennitrolpiperidid*, F. 104—105°.

Die beiden Santalole, welche in der l. c. angegebenen Weise mittels des sauren Phtalsäureester isoliert wurden, lassen sich durch fraktionierte Destillation in zwei AA. trennen. Das *α-Santalol*, $C_{15}H_{26}O$, hat Kp_{15}. 162—163°, Kp. 300—301°, D_0^0, 0,9854, α_D = —1,2°. — *β-Santalol*, $C_{15}H_{26}O$, hat Kp_{14}. 170—171°, Kp. 309—310°, D^0. 0,9868, α_D = —56°. — *α-Santalylacetat*, wenig riechende Fl., Kp. 308—310°. — *β-Santalylacetat*, wenig riechende Fl., Kp. 316—317°. — Bei Einw. von wasserabspaltenden Mitteln ($KHSO_4$ oder P_2O_5) geben die beiden Santalole *α-Isosantalen*, $C_{15}H_{24}$, Kp. 255—256°, α_D = +0,2° u. *β*-Isosantalen, $C_{15}H_{24}$, Kp. 259—260°, α_D = +6,1°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1324—27. [14/5.*].) HESSE.

Albert Hesse, *Über ätherisches Jasminblütenöl* (IV. Mitteilung.) In den drei ersten Mitteilungen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 565. 765. 2611; C. **99**. I. 883. 934; II. 994) ist über die Resultate der Unters. des Riechstoffs der Jasminpomaden, d. h. der bei der Enfleurage à froid von Jasminblüten entstehenden Riechstoffe, berichtet. Extrahiert man Jasminblüten mit flüchtigen Lösungsmitteln, so erhält man nur die in einem gegebenen Augenblicke in der Blüte enthaltenen Riechstoffe. Die vergleichende Unters. der nach beiden Verff. aus Jasminblüten gewonnenen Riechstoffe kann Aufklärung über die B. der Riechstoffe in den verschiedenen Blüten (vgl. die Theorie von PASSY, C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 783; C. **97**. I. 1028), sowie auch über die Veränderung der Riechstoffe in den verschiedenen Entwickelungsstadien (vgl. die analogen Studien von CHARABOT. C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 738; **130**. 257. 518. 923; C. **99**. II. 1126; **1900**. I. 506. 728. 1025. Bull. Soc. Chim. Paris [3]; **21**. 1083; **23**. 189; C. **1900**. I. 260. 765) geben. — Der durch Extraktion von reinen Jasminblüten erhaltene Extrakt war eine hellbraune Fl., D_{15}. 0,914, Verseifungszahl 85. Derselbe ergab bei der Dest. mit Wasserdampf 25 % äth. Öl, D_{15}. 0,940, optische Drehung: ± 0°, Verseifungszahl 152,5 = 41 % Benzylacetat, l. in absolutem A., l. in 2 Tln. 80%ig. A. Die eingehende Unters. dieses durch Extraktion gewonnenen äth. *Jasminblütenöls* ergab das Resultat, daſs in demselben *Jasmon* und *Benzylacetat*, aber kein *Indol* und kein *Anthranilsäuremethylester* vorkommen.

Aus diesen Unterss. zieht Vf. die folgenden Schluſsfolgerungen: 1. Bei der Enfleurage à froid liefert dieselbe Menge Jasminblüten ca. sechsmal soviel äth. Öl, als durch Extraktion gewonnen wird. — 2. Nach dem Abpflücken der Jasminblüten erleidet das äth. Öl derselben beim Weiterleben der Blüte auf wasserhaltigem Fett tiefgreifende Veränderungen, welche insbesondere in der Verminderung des Estergehaltes und der D. bestehen. — 3. Das in der Jasminpomade enthaltene Indol entsteht erst nach dem Abpflücken der Jasminblüte. — 4. Der Anthranilsäuremethylester ist wahrscheinlich kein normaler Bestandteil des Jasminriechstoffs, sondern kommt in die Jasminpomade durch die Parfümierung des corps, d. h. des Fettes mit Orangenblüten. Letztere Frage soll bei der bevorstehenden Jasminernte durch eingehendere Studien noch geprüft werden, da es noch nicht als ausgeschlossen zu betrachten ist, daſs bei der Enfleurage reiner Jasminblüten geringe Mengen Anthranilsäureester entstehen. — Für praktische Zwecke ist die Verwendung von Jasminpomaden der Anwendung von Jasminextrakten aus verschiedenen Gründen vorzuziehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1585—91. 11/6. [28/5.] Leipzig. Lab. v. HEINE & Co.) HESSE.

W. S. Mills, *Über Diphenyl- und Dialphyläthylendiamin, deren Nitroderivate, Nitrate und Merkurichloride.* Wenn Diphenyläthylendiamin in Eg. gelöst u. nitriert

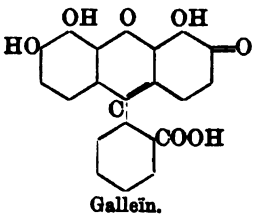
wird, so erhält man gegen das Ende der Nitrierung einen gelben Nd. Derselbe hat nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol den F. 307—308° und ist *Tetranitrodiphenyläthylendiamin*, $C_2H_4(NHC_6H_3[NO_2]_2)_2$, das schon von JEDLICKA (J. pr. Chem. **48**. 202) aus 2,4-Bromdinitrobenzol und Äthylendiamin dargestellt worden ist. Fügt man W. zu der Lsg., aus der die zuletzt erwähnte Verb. ausgefallen ist, so erhält man ein gelbes, amorphes Pulver, das sll. in Aceton, Essigester und Eg. ist. F. 85°. Es ist ein *isomeres Tetranitrodiphenyläthylendiamin*, das sich beim Kochen mit Aceton in JEDLICKA's Isomeres umwandelt. Di-o-tolyläthylendiamin giebt beim Nitrieren in ähnlicher Weise eine Lsg., aus der W. ein gelbes, amorphes Pulver fällt. Dasselbe hat den F. 78—79° und ist ein *Tetranitrodi-o-tolyläthylendiamin*, $C_2H_4 \cdot (NHC_6H_2[NO_2]_2CH_3)_2$. Beim Erhitzen mit Essigester erleidet diese Verb. eine ähnliche Umlagerung, wie die vorher erwähnte Phenylverb., und man erhält ein gelbes Pulver vom F. 170—180°, das wahrscheinlich ein *isomeres Tetranitrodi-o-tolyläthylendiamin* darstellt. Di-m-tolyläthylendiamin giebt beim Nitrieren ein gelbes Pulver, das sll. in Eg. ist, den F. 57° hat und *Tetranitro-m-tolyläthylendiamin* ist. Durch teilweises Nitrieren von Di-p-tolyläthylendiamin erhält man feine, orangerote Krystalle von *Dinitro-di-p-tolyläthylendiamin*, $C_2H_4(NHC_6H_2NO_2CH_3)_2$, vom F. 195—196°, das identisch mit dem aus Äthylendibromid und m-Nitro-p-toluidin entstehenden ist. *Diphenyläthylendiaminnitrat*, $C_2H_4(NHC_6H_5)_2 \cdot 2HNO_3$, besteht aus nadelspitzen Krystallen vom F. 164,5°. *Di-o-tolyläthylendiaminnitrat*, $C_2H_4(NHC_6H_4CH_3)_2 \cdot 2HNO_3$. Nadeln vom F. 152°. *Di-p-tolyläthylendiaminnitrat*. Nadeln vom F. 166,5°. *Di-m-tolyläthylendiaminnitrat*. Nadeln vom F. 153°. Die Merkurichloride werden dargestellt durch Zufügen von alkoh. Lsg. von Quecksilberchlorid zu den alkoh. Lsgg. der Basen in äquimolekularen Verhältnissen. Es scheiden sich beim Stehen langsam krystallinische Ndd. aus; nur bei der m-Tolylverb. wurde das Salz durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsmittels erhalten. *Diphenyläthylendiaminmerkurichlorid*, $C_2H_4(NHC_6H_5)_2HgCl_2$. Rhombische Platten. F. 129°. *Di-o-tolyläthylendiaminmerkurichlorid*. Kleine rhombische Platten. F. 110°. *Di-p-tolyläthylendiaminmerkurichlorid*. Weiße, federartige Krystalle. F. 133°. *Di-m-tolyläthylendiaminmerkurichlorid*. Rosetten von Nadeln. F. 79—80°. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 127—28. 13/6.) POSNER.

Maurice Prud'homme, *Neuer blauer, alkaliechter Farbstoff von besonderer Konstitution.* Wird der nicht amidierte Benzolkern einer Malachitgrün-Leukobase in o-Stellung zum Methankohlenstoff sulfuriert, so erhält man nach den Angaben von SUAIS u. SANDMEYER durch Oxydation dieser Leukobase einen Farbstoff, der sich durch besondere Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien auszeichnet. Vf. erhielt einen Farbstoff von gleicher Eigenschaft dadurch, daß er in dem Tetramethyltriamidodiphenyltolylmethan die zum Zentralkohlenstoff in o-Stellung stehende Amidogruppe in die Gruppe $NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ umwandelte. Der durch Oxydation mittels PbO_2 entstehende Farbstoff färbt bei Ggw. von Natriumdisulfat Seide blau und Wolle grünlichblau. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 457—58. 5/6.) DÜSTERBEHN.

W. R. Orndorff und **C. E. Brewer**, *Die Konstitution von Gallein und Cöruleïn. (Vorläufige Mitteilung.)* Die Vff. wiederholen die Arbeit von BUCHKA (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 1326; LIEBIG's Ann. **209**. 249) über die Konstitution von Galleïn und Cöruleïn und finden, daß die von diesem Autor als *Hydrogalleïn* und Hydrogalleïnacetat beschriebenen Körper garnicht existieren und daß das von ihm als *Gallol* bezeichnete Prod. *Gallin* ist. Sein Hydrogalleïn-, Gallin- und Gallolacetat sind absolut identisch. Für Galleïn und Gallin gelten die Strukturformeln I. und II.

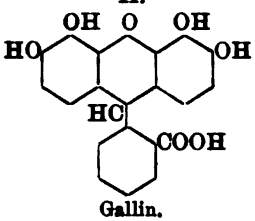
Hydrogalleïn, Gallin und Gallol von BUCHKA sind identisch und haben die für Gallin angegebene Struktur. Galleïn ist das Phtaleïn des Pyrogallols, Gallin das Phtalin. Galleïn reagiert auch nach der tautomeren Form III.

I.



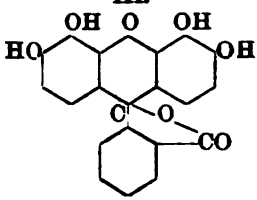
Galleïn.

II.

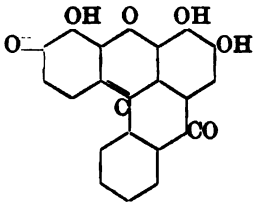


Gallin.

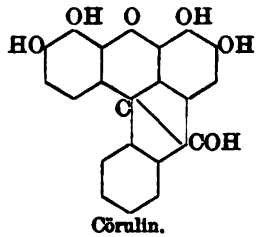
III.



Für Cörulein und Cörulin geben folgende Strukturformeln das beste Bild:



Cörulein.



Cörulin.

Cörulein giebt ein Triacetat, Cörulin ein Pentacetat, aber kein Tetracetat, wie BUCHKA angiebt. (Amer. Chem. J. **23**. 425—31. Mai. [März.] Ithaca, N. Y. Cornell University.) POSNER.

Paul Dinglinger, *Über einige Derivate des p-Amidobenzophenons. p-Benzophenylhydrazon*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. aus p-Amidobenzophenon (p-Benzoanilin; DOEBNER, LIEBIG's Ann. **210**. 266; C. **82**. 171) und überschüssigem Phenylhydrazin in alkoh. Lsg.; glänzende, gelbe Nadeln, F. 169°, l. in h. A. u. Chlf. — *p-Benzophenylsuccinimid*, $C_2H_4(CO)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. beim Zusammenschmelzen gleicher Mol. Bernsteinsäureanhydrid und p-Benzoanilin; mattgelbe Prismen (aus h. A.), F. 175°, l. in A. und Chlf. — *p-Benzophenyloxaminsäureester*, $C_2H_5OOC \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. aus gleichen Mol. p-Benzoanilin und Oxalester bei 200°; weiße Blättchen (aus A.), F. 112°, l. in Ä., A. und sd. W. — *p-Benzophenylmethylurethan*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COOCH_3$. Entsteht neben salzsaurem Benzoanilin aus gleichen Mol. Benzoanilin und Chlorkohlensäuremethylester bei gewöhnlicher Temperatur; glänzende weiße Blättchen (aus A.), F. 155°, wl. in W., l. in Ä. und A. Zerfällt beim Schmelzen in Methylalkohol und *p-Benzophenylisocyanat*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N : CO$, körniges Pulver (aus Bzl.), F. 201°, das sich beim Aufbewahren teilweise zers. und mit Äthylalkohol *p-Benzophenyläthylurethan* liefert; beim Erwärmen mit Benzoanilin in Bzl. entsteht *Dibenzophenylharnstoff*, $CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$, kleine, gelbe Nadeln (aus A.), F. 189°, ll. in A. und Chlf., den man auch durch Einleiten von $COCl_2$ in die sd. Lsg. des Benzoanilins in wasserfreiem Bzl. erhält. — *p-Benzophenylsenföl*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot CS$. Man destilliert Dibenzophenylsulfoharnstoff (DOEBNER, LIEBIG's Ann. **210**. 273) mit der dreifachen Menge H_3PO_4 (D. 1,7) und krystallisiert das fast ganz erstarrende Destillat aus Ä. oder Bzl. um; F. 122°. Verbindet sich mit Benzoanilin wieder zu Dibenzophenylsulfoharnstoff, mit alkoh. NH_3 zu *Benzophenylsulfoharnstoff*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CSNH_2$, glänzende, weiße Blättchen, F. 198°, unl. in W., wl. in Ä., ll. in A. — Statt der erwarteten Alkylbenzoylcinchoninsäure bildet sich beim Kochen einer abs. alkoh. Lsg. von p-Benzoanilin mit Brenztraubensäure u. Benzaldehyd das *p-Benzoanilid* der *p-Benzoanilidocinnamenylameisensäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4N : C\begin{cases} CH : CH \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{cases}$, feine weiße Nadeln (aus Eg.), F. 180°.

Wird p-Benzoanilin mit der fünffachen Menge trockenen Chlorzinks zusammengeschmolzen, so entsteht neben anderen Zersetzungsprodd., vielleicht durch molekulare Umlagerung, *Benzamilid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. F. 158°. (LIEBIG's Ann. **311**. 147—53. 7/6. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

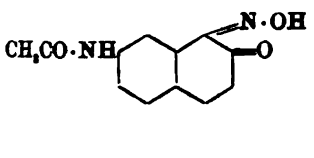
W. Marckwald, *Über die Alkylierung des Indens.* Die Methylengruppe des *Indens* (I.) ist, worauf der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1501; C. **95**. II. 444) bereits vor 5 Jahren aufmerksam machte, wegen des acidifierenden Einflusses der benachbarten Äthylenbindung sehr reaktionsfähig; es ist jetzt auch die Alkylierung derselben, und zwar nach dem Verf. von NEF (LIEBIG's Ann. **310**. 316; C. **1900**. I. 855) gelungen. — *α-Benzylinden* (II.) entsteht, wenn man etwa gleiche Gewichtsteile Inden und Benzylchlorid mit dem $1^1/_2$fachen Gew. gepulverten Ätzkalis 6 Stunden auf 160° erhitzt; höchst zähfl., gelbes Öl; Kp_{15}. 230—235°. — *α-Methylinden* (III.), durch

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH\end{matrix}>CH$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}CH(CH_2 \cdot C_6H_5)\\CH=\!=\!=CH\end{matrix}>$ III. $C_6H_4<\begin{matrix}CH(CH_3)\\CH=CH\end{matrix}>$

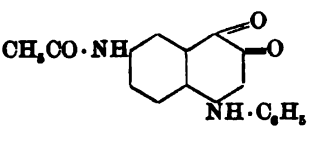
Erhitzen von Inden mit je dem $1^1/_2$fachen Gew. CH_3J und KOH dargestellt; farblose Fl.; Kp. 197—200°; D. < 1; konz. Schwefelsäure giebt mit dem KW-stoff eine tief bordeauxrote Fl., die schwach grün fluoresziert und beim Verdünnen mit W. einen anfangs rotgefärbten, dann weißen, amorphen Nd. abscheidet (Charakteristischer Unterschied von Inden und γ-Methylinden.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1504—5. 28/5. [14/5*.] II. chem. Univ.-Lab. Berlin.) STELZNER.

F. Kehrmann und **H. Wolff**, *Über 7-Acetamino-β-naphtochinon.* Technisches *2,7-Dioxynaphtalin*, $C_{10}H_6(OH)_2$, läßt sich durch Behandeln mit Ammoniak unter Druck in *7-Amino-2-naphtol*, $NH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, überführen. Ein Gemisch des letzteren mit entwässerten Na-Acetat giebt beim Übergießen mit Essigsäureanhydrid *7-Acetamino-2-naphtol*, $CH_3CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$; glänzende Blättchen aus A. oder Wasser; F. 220°. Durch Einw. von N_2O_3 unter geeigneten Bedingungen erhält man die Isonitrosoverb., das *7-Acetamino-1,2-naphtochinon-1-oxim* (I); gelbrote glänzende Blätter aus Bzl., die sich bei ca. 220° zers., ohne zu schm.; zll. in A., Eg., sd. W.; Lsg. in konz. Schwefelsäure orangerot; aus der grünlich gelben alkal. Lsg. fällen SS. eine dunkelrote krystallinische Modifikation des Oxims, die langsam beim Stehen, rasch beim Aufkochen der Fl. in ein hellgelbes, krystallinisches Pulver übergeht. Durch Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl liefert das Oxim als Brei mkr. Nädelchen das Zinndoppelsalz des *1-Amino-7-acetamino-2-naphtols*, $(CH_3CO \cdot NH)C_{10}H_5(NH_2) \cdot OH$. In

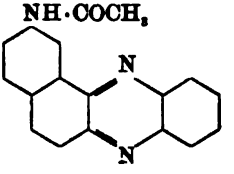
I.



II.



III.

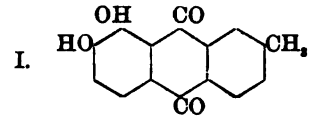


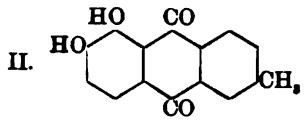
der Mutterlauge findet sich salzsaures *1,7-Diamino-2-naphtol* $(NH_2)_2C_{10}H_5 \cdot OH$, das sich aus der eingeengten Lösung in konzentrisch gruppierten Nadeln abscheidet. — Durch Erwärmen mit Na-Acetat + Essigsäureanhydrid erhält man das Triacetylderivat, das sich nach Zusatz von W. in Nadeln abscheidet; säuert man seine Lsg. in verd. k. NaOH an, so fällt *1,7-Diacetamino-2-naphtol*, $(CH_3CO \cdot NH)_2C_{10}H_5 \cdot OH$, aus. Nädelchen; F. 226°; zl. in A., Essigsäure, sd. W. — Von $K_2Cr_2O_7$ wird die schwefelsaure Lsg. des 1-Amino-7-acetamino-2-naphtols zum *7-Acetamino-1,2-naphtochinon*, $(CH_3CO \cdot NH)C_{10}H_5(:O)_2$, oxydiert. Glänzende, fast schwarze Nadeln aus A.,

die sich zu einem dunkelroten Pulver zerreiben lassen; F. unscharf 224° unter Zers.; wl. in h. W., leichter in A. und Eg. mit blutroter Farbe, Lsg. in konz. Schwefelsäure grün, nach Wasserzusatz gelbbraun. — Das Chinon reagiert leicht mit Aminen unter Ersatz des H-Atoms in Stellung 4; mit Anilin in sd. A. entsteht so das *7-Acetamino-4-anilino-1,2-naphtochinon* (II.); braunrote, mikr. Krystalle; F. ca. 280° unter Zers.; unl. in W.; wl. in sd. A., Eg.; ll. in NaOH mit gelbbrauner Farbe. — Bei der Kondensation mit o-Phenylendiamin entsteht das *9-Acetaminonaphtophenazin* (III.); gelbe Nädelchen aus A.; F. 288°; unl. in W.; l. in A., Eg., Bzl. mit gelber Farbe; die alkoh. Lsg. fluoresziert schwach grünlich; Lsg. in konz. Schwefelsäure braunrot, nach Wasserzusatz orangerot. — Durch Zufügen von W. zur Lsg. in konz. Schwefels. und Erwärmen, bis die Fl. gelb geworden ist, läßt sich die Acetylverb. verseifen. Aus A. krystallisiert das *9-Aminonaphtophenazin*, $C_{16}H_{11}N_3$, in glänzenden, rotbraunen Nädelchen; F. 232°; unl. in W.; wl. in Bzl., leichter in A. mit gelbroter Farbe; die Bzl.-Lsg. fluoresziert schwach grünlich; Lsg. in konz. Schwefelsäure blutrot, nach Zusatz von Wasser citronengelb; die einsäurigen Salze sind olivengrün gefärbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1538—42. 28/5. [7/4.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

E. C. Severin, *Darstellung der Dichlordialkylamidoanthrachinone.* Durch Reduktion der Dichlordimethylamidobenzoylbenzoësäure (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 723; C. **1900**. I. 814) mit Zn und HCl entsteht die *Dichlordimethylamidobenzylbenzoësäure* $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot COOH$, weiße, an der Luft ein wenig gelb werdende, aus Methylalkohol sehr schwer krystallisierende M., F. 233°, l. in allen üblichen Lösungsmitteln. Die auf analoge Weise dargestellte *Dichlordiäthylamidobenzylbenzoësäure* krystallisiert gleichfalls sehr schwer aus Methylalkohol in weißen Nadeln, F. 237°. Durch 2½—3stündiges Erhitzen von je 10 g der beiden SS. mit 240 g 66er H_2SO_4 auf 92° entstehen das *Dichlordimethyl-*, bezw. *Dichlordiäthylamidoanthrachinon*, $Cl_2C_6H_2<(CO)_2>C_6H_2 \cdot NR_2$, bronzerote Nadeln aus sd. Bzl., unl. in A. und Ä., l. in Essigsäure, Bzl. und Toluol, F. 188° (Dimethylverb.), bezw. 175° (Diäthylverb.). Die entsprechenden Dichlordialkylamidobenzoylbenzoësäuren ließen sich nicht zu Anthrachinonen kondensieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1405—7. [21/5.*]. Sorbonne. Lab. von HALLER.) DÜSTERBEHN.

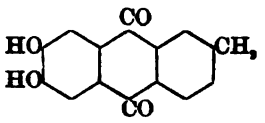
St. v. Niementowski, *Über neue Homologe des Alizarins, Hystazarins und Chinizarins.* Von den Homologen des Alizarins ist bisher nur die von O. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 676) zuerst dargestellte 6-Methylverb. bekannt; zu den isomeren 2- und 3-Methylalizarinen hoffte der Vf. durch Kondensation von *4-Methylphtalsäure*, bezw. deren *Anhydrid* mit *Brenzcatechin* zu gelangen. Als jedoch gleiche Gewichtsteile der Reaktive mit 8—10 Gewichtsteilen konz. Schwefelsäure 2 Stdn. auf 165° und schließlich auf 185° erhitzt wurden, entstand ein durch Bzl. trennbares Gemisch, das viel Methylhystazarin und nur wenig *Methylalizarin* enthielt. Letzteres, das möglicherweise ein Gemisch der Isomeren I. und II. darstellt, schied sich aus

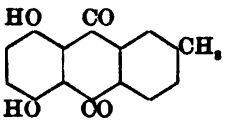




Bzl., Essigsäure oder Essigester in orangeroten Nadelbüscheln ab, die bei 216° schm. und unzers. sublimierbar sind; ll. in sd. Eg., A., Aceton, Essigester, Chlf., schwerer l. in Bzl., Ä.; kl. in Lg., W.; Lsg. in Ammoniak kirschrot; ein Tropfen KOH färbt die blaßgelbe, verd.-alkoh. Lsg. grau-kornblumenblau; Lsg. in konz. Schwefelsäure kirschrot bis blutrot, in Alkalien violett; das spektroskopische Verh. der Lsgg. gleicht dem des Alizarins, nur erscheinen die Absorptionsstreifen bei der Methylverb. etwas

gegen das Violett hin verschoben. — Das Ba- und Ca-Salz sind violette, in W. unl. Lacke. — Diacetylverb., $C_{19}H_{14}O_6$. Elliptisch geformte, zu Sternchen vereinigte, hellgelbe Nadeln; F. 176° nach vorhergehendem Erweichen; ll. in h. A. — *2-Methylhystazarin-6,7* (III.). Mkr. Nädelchen aus A.; derbe gelbe Nieren und Kügelchen

III. 

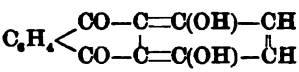
IV. 

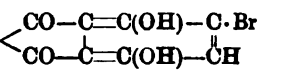
aus Eg., die sich von 320—340° schwärzen und unter Zers. schm.; unl. in W.; swl. in organischen Solvenzien; auf Zusatz von etwas KOH färbt sich die gelbliche alkoh. Lsg. grünblau; das Absorptionsspektrum besteht aus einer Verdunkelung des violetten Teils und zwei Streifen, deren Lage mit denjenigen beim Hystazarin fast übereinstimmt, obwohl die Lsg. des letzteren blafs kornblumenblau gefärbt ist. In Ammoniak l. sich das Methylhystazarin mit violetter, in NaOH mit grünblauer und in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe; beim Destillieren mit Zinkstaub entstand *2-Methylanthracen* (F. 202°), das durch Erwärmen mit Salpetersäure *2-Methylanthrachinon* lieferte. Letzteres schm. nach mehrfachem Sublimieren bei 166°. — Diacetylmethylhystazarin, $C_{19}H_{14}O_6$. Strohgelbe verästelte Nadeln aus A.; F. 208°.

Als äquimolekulare Mengen *Hydrochinon* und 4-Methylphtalsäureanhydrid in der sechsfachen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure innerhalb 5—10 Stdn. langsam von 140—160° erhitzt wurden, bildete sich *2-Methylchinizarin-5,8* (IV.); goldglänzende orange Blätter aus Bzl. + A.; rubinrote derbe Tafeln aus viel A.; F. 165°; die einmal geschm. und dann wieder erstarrte, sowie die sublimierte Substanz verflüssigen sich erst bei 175°; wl. in A., Ä.; leichter in Eg., Aceton, Bzl.; Lsg. in NaOH violettrot, in konz. Schwefelsäure rosarot. — Diacetylverb., $C_{19}H_{14}O_6$. Gelbe, längliche, schief abgeschnittene Platten aus A.; F. 204°; ll. in Bzl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1629—36. 11/6. [19/5.] Lab. f. allgem. Chemie d. Techn. Hochschule. Lemberg.)

STELZNER.

C. Liebermann und **C. H. Riiber**, *Über Bromierungsprodukte des Chinizarins.* Das *Chinizarin* (I.) wird von Brom erst bei höherer Temperatur substituiert, dagegen vereinigt es sich schon in der Kälte mit dem Halogen zu Additionsprodd., die um so bromreicher sind, je niedriger die Rk.-Temperatur gehalten wurde. — Erhält man 1 Tl. Chinizarin, gel. in seinem 25fachen Gew. Eg., mit 3 Tln. Brom 12 Stdn. im Sieden, so scheidet sich das *6-Bromchinizarin* (II.) als rotes, wl. Krystallpulver

I. 

II. 

ab, das im RIIBER'schen Vakuumsublimationsapparat (S. 74) bei 300° in rubinroten Nadeln und Blättchen sublimiert; unl. in k. Soda; l. in h. Soda mit violettblauer, in kaustischen Alkalien mit blauer bis blauvioletter Farbe. — Durch Weiterbromieren dieser Verb., sowie beim 8stündigen Erhitzen von in seinem 6fachen Gew. trockenen Broms gel. Chinizarin auf 100° bildet sich *6,7-Dibromchinizarin* (III.); sublimiert im Vakuum bei 350° in roten Nadeln; wl.; unl. in k. Soda; die blaue Lsg. in KOH und die rote in konz. Schwefelsäure zeigen ein charakteristisches Bandenspektrum von je zwei Streifen, welches dem des Chinizarins im gleichen Solvens sehr ähnlich, jedoch stark nach dem roten Ende des Spektrums zu verschoben ist. Beim Monobromchinizarin ist diese Verschiebung geringer. — Beim Verschmelzen der Bromverbb. mit Kali scheint hauptsächlich *Purpurin* (IV.) zu entstehen, neben einem zweiten Farbstoff, der vielleicht ein Oxypurpurin ist; bei der Oxydation mit verd.

Salpetersäure, oder besser mit $KMnO_4$, lieferte der Farbstoff Phtalsäure. Hieraus folgt, daſs, wie in Formel II und III angenommen ist, die Halogenatome im Mono- und Dibromchinizarin im gleichen Kern wie die Hydroxyle stehen müssen. — Übergieſst man Chinizarin mit dem 40fachen Gewicht eiskalten Broms und erhält die Temperatur bei 0°, so erfolgt innerhalb 3 Tagen Lsg.; nach dem Verdunsten des Broms bei gewöhnlicher Temperatur hinterbleibt ein orangegelbes Krystallpulver. Dasselbe wurde durch Behandeln mit Lg. von etwas Harz befreit, der Rückstand mit dem 40fachen Gewicht CS_2 aufgekocht und rasch filtriert. Ungel. bleibt ein

III. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-C=C(OH)-C\cdot Br\\ CO-C=C(OH)-C\cdot Br\end{matrix}$ IV. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C_6H(OH)_3$ [5,6,8]

kanariengelbes Krystallmehl von *Chinizarinhexabromid*, $C_{14}H_8O_4\cdot Br_6$; hellgelbe Schüppchen aus CS_2 + Lg., die bei 210—220° schm. unter B. von Monobromchinizarin und etwas Chinizarin, während Br und HBr entweichen; unl. in k. Soda, nur langsam l. mit gelblicher Farbe in Ammoniak; in wss. Alkali mit bräunlicher Farbe l.; vom konz. alkoh. KOH wird die Verb. unter B. von Bromchinizarin zers.; das letztgenannte Prod. entsteht auch beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder Kochen mit Anilin; sd. A. l. unter teilweiser Zers. mit roter Farbe. — Aus der obenerwähnten CS_2-Lsg. krystallisieren wasserklare honiggelbe Prismen des *CS_2-Additionsprod.*, $2C_{14}H_8O_4Br_6$ + CS_2, die sich bei etwa 175° unter B. der gleichen Prodd. wie aus der CS_2-freien Substanz zers. — Läſst man 40 Tle. Brom auf 1 Tl. Chinizarin 12 Stdn. bei 40—50° einwirken, so entsteht ein *Monobromchinizarindibromid*, $C_{14}H_7BrO_4\cdot Br_2$; rotbraunes krystallinisches Pulver aus CS_2 + Lg.; zers. sich bei 210° unter Entw. von Brom und wenig HBr; l. in CS_2, Eg., Bzl., Brom; wird von sd. Alkali mit blauvioletter Farbe aufgenommen.

Die B. von *Krystallbromverbb.*, die beim Chinizarin so leicht erfolgt, lieſs sich nur noch beim *Alizarin* konstatieren, als dasselbe mit dem 300fachen Gewicht Brom 3 Tage bei 0° stehen blieb; es schieden sich dann rote glasglänzende Krystalle, wahrscheinlich der Zus. $C_{14}H_7O_4Br\cdot Br_4$, ab, die alsbald unter Hinterlassung von *Monobromalizarin*, $C_{14}H_7O_4Br$, verwitterten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1658—64. 11/6. [28/5.*] Organ. Lab. d. Techn. Hochsch. Charlottenburg.) STELZNER.

H. ter Meulen, *Über einige Glucoside, welche Senföle enthalten.* Vf. beschreibt ein einfaches Verf., durch physiologische Verss. die Ggw. von Senfölen oder Senföl liefernden Glucosiden nachzuweisen, das ihm im wesentlichen dieselben Resultate lieferte, die GADAMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2335; C. **99**. II. 719) veröffentlicht hat.

Da nämlich die Senföle für Saccharomyces mycoderma starke Gifte sind (nicht Benzylcyanid u. a.), so genügt es, einen Teil der zu prüfenden Pflanze mit W. zu zerreiben und einem Bier zuzusetzen, das obiges Mycoderma enthält. Wird das Wachstum desselben gehindert, so darf man auf die Ggw. eines Senföls schlieſsen. So konnte Vf. zeigen, daſs das wirksame Prinzip der Kapuzinerkresse nicht Benzylcyanid sein könnte, wie A. W. HOFMANN gefunden zu haben glaubte, sondern ein Senföl sein muſste. Die B. des Benzylcyanids rührt nach Vf.'s Verss. von einer Umwandlung des Senföls in dieses durch das lange Erhitzen mit W. bei der Dest. der groſsen zur Verwendung gelangten Quantitäten Kresse her.

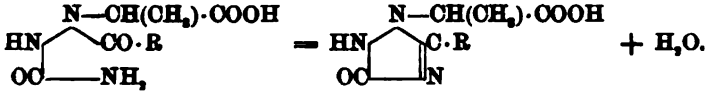
Neben dem Glucosid enthält die genannte Kresse ein durch A. fällbares, vielleicht mit dem Myrosin identisches Enzym, welches durch sd. W. zerstört wird. — Ganz ähnliche Resultate erzielte Vf. bei Cochlearia off., Reseda odorata, Cochlearia armorac. und Lepidium sativum. Senfölglucoside neben Myrosin enthalten auch die Wurzeln von Sisymbrium Alliaria und Isatis tinctoria, die Blätter von Cardamine

pratensis, die Samen von Raphanus sativus niger u. von mehreren Brassicavarietäten. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 37—45. Mai. Ecole polytechn. Delft.) RUFF.

P. Cazeneuve, *Über die Metallverbindungen des Diphenylcarbazons*. Das Diphenylcarbazon zeigt eine saure Rk., es bildet Salze. Das K-Salz, $C_6H_5N:N\cdot CO\cdot NK\cdot NH\cdot C_6H_5$, entsteht bei Einw. von alkoh. KOH, violettschwarze, rhomboedrische Krystalle. — Na-Salz, kastanienbraune Blättchen. — Diese Alkalisalze geben in wss. Lsg. bei der Umsetzung mit Metallsalzen, z. B. mit Zn-, Pb-, Fe-, Ni- und Co-Salzen Ndd. Die Zink-, Blei, Ferro- und Kobaltverbb. sind kirschrot. Die Kupriverb. violett, das Merkurisalz blau. Alle diese Salze sind l. in A., Bzl., CS_2, unl. in Chlf. — Das Ag-Salz ist eine blauviolette, sich in der Kälte unter B. von Ag zers. Verb. Goldchlorid wird gleichfalls reduziert, Platinchlorid giebt einen roten, in A. und Chlf. l. Nd. Alle diese Metalllacke krystallisieren nicht, werden bei 100° zers., manchmal unter Explosion. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1478—79. [28/5.*].) HESSE.

H. Lloyd Snape, *Racemische und optisch aktive Formen des Isoamarins*. Vf. hat das Verhalten des früher von BROOKE u. ihm beschriebenen (J. Chem. Soc. London **75**. 208; C. **99**. I. 682) Isoamarins gegen salpetrige S., Jodalkyle, Acetylchlorid u. Salpetersäure untersucht. Jedes dieser Reagenzien wirkt auf gewöhnliches Amarin, und es sollten die aus beiden Basen erhaltenen Prodd. verglichen werden. Obgleich aber Isoamarin in jedem Fall leicht in Rk. trat, waren die Prodd. so unbeständig, daſs sie nicht rein erhalten werden konnten. Die Annahme von JAPP u. MOIR (J. Chem. Soc. London **77**. 613; C. **1900**. I. 548), daſs Isoamarin die racemische Form des Amarins sei, wurde bestätigt. Isoamarin ist selbst optisch inaktiv und wird vermittelst von Weinsäure in die sauren Tartrate $C_{21}H_{16}N_2\cdot C_4H_6O_6\cdot 2H_2O$ der d- und l-Base gespalten. Das Salz der d-Base ist weniger l. als das des l-Isomeren. Aus den Tartraten wurden die entsprechenden Basen durch Fällen mit Ammoniak erhalten. Die eine ergab $[\alpha]_D = +62{,}02°$, die andere $-61{,}30°$ in Essigester-Lsg., nachdem die Rotation konstant geworden war. Die racemische Base hat einen höheren F. und höheres D., aber geringere Löslichkeit, als die optischen Antipoden. Es werden Messungen der Krystalle von d- und l-Isoamarin mitgeteilt (von W. J. POPE), welche zeigen, daſs dieselben enantiomorphe orthorhombische Prismen darstellen. Die racemische Base wurde durch Mischen der alkoh. Lagg. der beiden Komponenten synthetisch erhalten. Eine Umwandlung eines der beiden Antipoden beim Erhitzen mit A. auf 200° trat nicht ein. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 118. 24/5.) POSNER.

J. B. Bailey und **S. F. Acree**, *Über 3-Oxy-5-alkyltriazol-1-propionsäuren*. Die Acylderivate der von THIELE u. BAILEY (LIEBIG's Ann. **303**. 75; C. **98**. II. 1260) dargestellten *Semicarbazinopropionsäure* sind durch Alkalien leicht in 3-Oxy-5-alkyltriazol-1-propionsäuren überführbar:



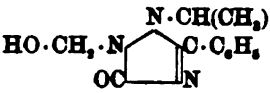
Bei der Acetylsemicarbazinopropionsäure erfolgt diese Kondensation leicht; bei dem WIDMAN'schen Acetylphenylsemicarbazidderivat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1946; C. **96**. II. 488) tritt sie dagegen nicht ein; andererseits gelang es nicht, durch Einw. von Ameisensäure auf den Semicarbazinopropionsäureester, die 3-Oxytriazol-1-propionsäure darzustellen, während WIDMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2613; C. **94**. I. 34) mit Hilfe der gleichen Rk. aus dem Phenylsemicarbazid das 1-Phenyl-3-oxytriazol darzustellen vermochte. — Die Bereitung der Acylderivate aus den Estern und der Triazole aus den Acylderivaten gelang immer mit guten Ausbeuten; die

Acylierung der Semicarbazinonitrile und deren Überführung in Triazole ist dagegen mit Schwierigkeiten verknüpft. — Die Darst. der Acylsemicarbazinopropionsäuren erfolgte aus dem Semicarbazinopropionsäureester (oder -nitril) und der molekularen Menge Säurechlorid in Bzl.-, Chlf.- oder Essigesterlsg. in Ggw. von Pottasche oder Na-Bicarbonat. Heiße konz. SS. spalten aus den Prodd. den Acylrest heraus und liefern die freien Semicarbazinofettsäuren, bezw. Zersetzungsprodd. derselben; während Ätzalkalien die Ester, wie erwähnt, leicht in Triazole überführen, wirkt Na-Carbonat lediglich verseifend. — Die 3-Oxy-5-alkyltriazol-1-propionsäuren sind zweibasische SS.; sie bilden ein- u. zweibasische Salze, sowie Monoacylprodd. Salzsäure vereinigt sich mit ihnen zu wenig beständigen Additionsprodd.; Diazomethan methyliert gleichzeitig die Hydroxyl- u. die Carboxylgruppe. — Die aus den SS. nach dem FISCHER'schen Verf. darstellbaren Ester geben einbasische Salze und Monacetylprodd.; sie sind speziell deshalb interessant, weil sie in Keto- und Enolformen auftreten, deren Trennung u. Umwandlung in einander im Falle des 3-Oxy-5-phenyltriazol-1-propionsäuremethylesters gelungen ist.

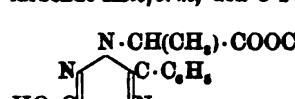
Für die *Darstellung des Semicarbazids*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, empfehlen die Vff. den nötigen *Nitroharnstoff* mittels Harnstoffnitrat aus Harn zu bereiten, weil derselbe dann immer in Form eines zur Reduktion sehr geeigneten, feinkrystallinischen Pulvers ausfällt. — Zur Spaltung des *Acetonsemicarbazons* verwendet man vorteilhaft nur so viel rauchende Salzsäure als zur Bindung des frei werdenden Semicarbazids erforderlich ist, und dampft, sobald Lsg. erfolgt ist, im Vakuum bei 70° ein. — *Benzoylsemicarbazinopropionsäureäthylester*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N(COC_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$; fächerartig vereinigte Nadeln aus A.; F. 177°; ll. in A., Chlf., Essigester, Aceton; wl. in h. W.; unl. in Ä., Bzl., Lg. — Ag-Salz, $C_{13}H_{15}O_4N_3Ag_2$. Nicht umkrystallisierbarer Nd. — Die *Benzoylsemicarbazinopropionsäure*, $C_{11}H_{13}O_4N_3$, wird erhalten, wenn man den Ester mit wss. $NaHCO_3$-Lsg. bis eben zum Sieden erhitzt und dann eindampft, kurze mkr. Nadeln aus W. oder Essigsäure; F. 186° unter Zers. — Das sehr hygroskopische Na-Salz, $C_{11}H_{12}O_4N_3Na$, zers. sich oberhalb 200°, ohne zu schm. — *Benzoylsemicarbazinopropionnitril*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N(COC_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. Das Semicarbazinopropionnitril wurde mit Benzoylchlorid durchfeuchtet und die M. nach zwölfstündigem Stehen 1 Stunde im sd. W. erhitzt. Krystalle aus W. oder Essigester; F. ca. 185° unter Zers. — Die *3-Oxy-5-phenyltriazol-1-propionsäure* (I.) bildet sich durch $^1/_2$-stündiges Erwärmen von Benzoylsemicarbazinopropionsäureester (oder -nitril) mit 10%ig. KOH auf 50°; krystallisiert aus verd. A. mit $1H_2O$, wird bei 105—110° wasserfrei, rötet sich gegen 225° und schm. bei 239—240° unter Zers.; l. in ca. 1300—1400 Tln. k. W.; l. in A., sonst in organischen Solvenzien unl.; mit $FeCl_3$ entsteht eine weinrote Färbung. — Ba-Salz, $C_{11}H_9O_3N_3Ba + 3H_2O$. Flächenreiche, zu Büscheln vereinigte Prismen; wird bei 110° wasserfrei. — Pb-Salz, $C_{11}H_9O_3N_3Pb$. — NH_4-Salz, $C_{11}H_{10}O_3N_3 \cdot NH_4 + H_2O$. Haarförmige, hygroskopische Nadeln aus 95%ig. A. + Ä.; F. 177° unter Zers.; verliert bei kurzem Kochen mit A. alles NH_3. — Ca-Salz, $(C_{11}H_{10}O_3N_3)_2Ca + 10H_2O$. Glänzende Büschel dünner mkr. Nadeln aus W., die im Vakuum über Schwefelsäure $5H_2O$ abgeben. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{11}O_3N_3 \cdot HCl$. Nadeln aus konz. Salzsäure; F. 102° unter Entw. von HCl. — Äthylester, $C_{13}H_{15}O_3N_3$, aus der S. durch sechsstündiges Kochen mit dem 15-fachen ihres Gewichtes 3%ig. alkoh. Salzsäure dargestellt; F. 171—173°; ll. in h. A., Essigester, weniger l. in h. Bzl.; wl. in W.; unl. in Ä.; auch im Vakuum nicht unzers. destillierbar; die alkoh. Lsg. giebt mit $FeCl_3$ eine schwache Rotfärbung, einmal geschm. Ester zeigt die Rk. nur in weit geringerem Maße. — Das Na-Salz, $C_{13}H_{14}O_3N_3Na$, bildet sich durch Erhitzen des Esters mit $NaHCO_3$ und etwas W. bis zur Lsg.; das aus A. durch Ä. fällbare Salz ist sehr hygroskopisch; es entsteht auch, unter lebhafter H-Entw., durch Einw. von Na auf die Chlf.-Lsg. des Esters. — Das lichtgelbe Ag-Salz, $C_{13}H_{14}O_3N_3Ag$, färbt sich im Sonnenlicht rasch rot; schm.

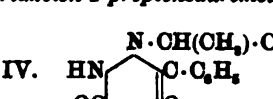
bei 198° nach vorhergehendem Erweichen zu einer schwarzen Fl.; unl. in W.; etwas l. in h. A. — Acetylverb., $C_{12}H_{14}O_3N_2(O{\cdot}COCH_3)$. Krystallisiert aus verd. A.; F. 79°; unl. in k. W. — Benzoylverb., $C_{19}H_{16}O_4N_2$. F. 78—79°. — *2-Oxymethyl-5-phenyl-3-triazolon-1-propionsäure* (II.). Aus der 3-Oxy-5-phenyltriazol-1-propionsäure in h.

I.

II. 

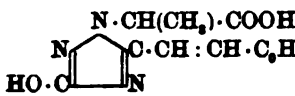
40%ig. Formaldehydlsg.; mkr., dünne, prismatische Platten mit $1H_2O$, die beim Erhitzen den Formaldehyd verlieren und den F. 242° der ursprünglichen S. zeigen. — Der *3-Methoxy-5-phenyltriazol-1-propionsäureäthylester*, $C_{14}H_{17}O_3N_3$, entsteht durch Einw. von äther. Diazomethan auf den einfachen Ester; nicht unzers. destillierbares Öl; spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure Chlormethyl ab; wird von 50%ig. KOH zu einem K-Salze verseift, welches beim Behandeln mit SS. CH_3Cl entwickelt und eine krystallinische S. vom F. 165° liefert. — Behandelt man die 3-Oxy-5-phenyltriazol-1-propionsäure mit methylalkoh. Salzsäure, so erhält man den *3-Oxy-5-phenyltriazol-1-propionsäuremethylester* (III.), der, aus verd. A. umkrystallisiert, nach vorhergehendem Erweichen bei 171° schm., in ein h. Schwefelsäurebad getaucht, sich jedoch schon bei 157° verflüssigt, um schnell wieder zu erstarren und dann von neuem bei 170—171° zu schm. Kurze, dünne Nadeln aus W.; ll. in Chlf., Aceton, Essigester, Bzl., weniger l. in A. und h. W. Erhitzt man die hier vorliegende, sich mit $FeCl_3$ intensiv kirschrot färbende *Enolform* auf 171°, so geht sie in die mit $FeCl_3$ sich fast gar nicht färbende *Ketoform*, den *5-Phenyl-3-triazolon-1-propionsäuremethylester* (IV.)

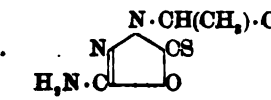
III. 

IV. 

über. Seidenglänzende Nadelbüschel aus A.; F. 173—174°; bei kurzem Kochen mit W. erniedrigt sich der F. der Verb. auf 163—165°, während die Intensität der $FeCl_3$-Rk. zunimmt; es tritt demnach hierbei die B. einer *Ketoenolmischform* ein. — Durch zwölftägige Einw. von alkoh., bezw. wss. NH_3 auf die Oxyphenyltriazolpropionsäureester, bezw. den Benzoylsemicarbazinopropionsäureester bildet sich das *3-Oxy-5-phenyltriazol-1-propionsäureamid*, $(HO)(C_6H_5)C_2N_3{\cdot}CH(CH_3){\cdot}CO{\cdot}NH_2$; dünne Nadeln, die sich bei 240° röten und bei 274° unter heftiger Gasentw. schm.; swl. in W.; fast unl. in A.

Cinnamoylsemicarbazinopropionsäureäthylester, $NH_2{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}N(CO{\cdot}CH:CH{\cdot}C_6H_5){\cdot}CH(CH_3){\cdot}COOC_2H_5$. Beginnt bei 170° zu erweichen; schm. bei 178—179°; ll. in Chlf., A., Essigester; wl. in h. W. — Das *Cinnamoylsemicarbazinopropionsäurenitril*, $NH_2{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}N(CO{\cdot}CH:CH{\cdot}C_6H_5){\cdot}CH(CH_3){\cdot}CN$, wurde durch vierstündiges Erhitzen des Semicarbazinopropionitrils mit Zimmtsäurechlorid in Essigester dargestellt und aus viel h. A. durch W. gefällt; F. 233° unter Aufschäumen. — Durch 30 Min. langes Digerieren mit 10%ig. KOH gehen die beiden Acylderivate in *3-Oxy-5-styryltriazol-1-propionsäure* (V) über. Büschel kurzer Nadeln aus A.; F. 242—243°;

V. 

VI. 

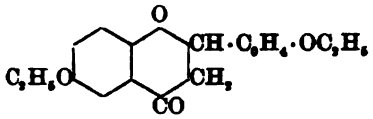
ll. in A., Aceton; unl. in W.; färbt sich mit $FeCl_3$ tief rot. — Acetylderivat, $C_{12}H_{13}O_3N_3(O{\cdot}COCH_3)$, durch sechsstündiges Erhitzen der S. mit Essigsäureanhydrid

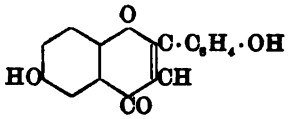
auf 100° erhalten und aus A. umkrystallisiert; F. 168° unter Zers. — Das Chlorhydrat, $C_{12}H_{15}O_3N_3 \cdot HCl$, scheidet sich aus der Lsg. der S. in alkoh. Salzsäure auf Zusatz von konz. wss. Salzsäure in derben Prismen ab, die leicht HCl verlieren. — NH_4-Salz, $C_{12}H_{13}O_3N_3(NH_4)$, aus der Lsg. der S. in konz. Ammoniak durch A. + Ä. gefällt; sehr dünne, hygroskopische Blättchen. — *3-Methoxy-5-styryltriazol-1-propionsäuremethylester*, $C_{15}H_{17}O_3N_3$, aus der Lsg. der S. in äther. Diazomethan; gelbes, zähflüssiges Öl; liefert beim Kochen mit Salzsäure Chlormethyl und einen festen, chlorhaltigen Körper vom F. 204°; bei der Einw. k. konz. Salzsäure entsteht dagegen ein bei 121° schm. Prod.

Acetylsemicarbazinopropionsäureäthylester, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N(COCH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. F. 141°; l. in W. und organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Ä. u. Lg. — *Acetylsemicarbazinopropionsäurenitril*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N(COCH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. F. 164° unter Gasentw.; sll. in W., A.; schwerer l. in Essigester. — *3-Oxy-5-methyltriazol-1-propionsäure*, $C_6H_9O_3N_3$. Beginnt bei 260°, sich zu bräunen, ist bei 275° schwarz geworden und bei 292° völlig zers.; l. in ca. 450 Tln. k. W.; unl. in A. — Äthylester, $C_8H_{13}O_3N_3$. Dünne mkr. Prismen aus Bzl. oder Essigester; F. 132°; ll. in W., A., Chlf.; wl. in Ä.; unl. in Lg. — Methylester, $C_7H_{11}O_3N_3$. Schm., aus Essigester durch Lg. gefällt, bei 154—155°; krystallisiert man die Verb. um, oder schm. man sie, so sinkt der F. auf 150—151°, während die $FeCl_3$-Rk. weit intensiver wird. — Amid, $C_6H_{10}O_2N$. Kurze, dünne Prismen aus W. + A.; F. 252° unter Zers. — *Propionylsemicarbazinopropionsäureäthylester*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N(COC_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Krystalle aus Aceton; F. 156°; ll. in W., A. — *3-Oxy-5-äthyltriazol-1-propionsäure*, $C_7H_{11}O_3N_3$, durch $^1/_2$-stündiges Kochen des Esters mit Barytwasser dargestellt; dünne Nadeln, die sich bei 240° schwärzen und bei 258° unter heftiger Gasentw. zers.; sll. in W.; sll. in A. — *n-Butyrylsemicarbazinopropionsäureäthylester*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N(CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Schm., aus W. u. dann aus Bzl. umkrystallisiert, bei 148°. — *3-Oxy-5-n-propyltriazol-1-propionsäure*, $C_8H_{13}O_3N_3$. Kurze Nadeln, die, rasch erhitzt, sich bei 240° bräunen und bei 249° unter Gasentw. zers.; ll. in W.; zwl. in A. — *Isobutyrylsemicarbazinopropionsäureäthylester*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N[CO \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Schm., aus Essigester umkrystallisiert, bei 182°. — *3-Oxy-5-isopropyltriazol-1-propionsäure*, $C_8H_{13}O_3N_3$. Kurze, dünne, mikr. Nadeln aus W., die, rasch erhitzt, bei ca. 240° unter heftiger Gasentw. schm. — *Isovalerylsemicarbazinopropionsäureäthylester*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N(CO \cdot C_4H_9) \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Kurze, dünne, mkr. Prismen aus W.; F. 174°; ll. in A.; weniger l. in Essigester, W.; fast unl. in Bzl. — *3-Oxy-5-isobutyltriazol-1-propionsäure*, $C_9H_{15}O_3N_3$. Kurze, dünne Nadeln aus Essigester; F. 211° unter Gasentw.; äufserst ll. in W.; zl. in A. — Aus den folgenden drei Estern liefsen sich keine Triazole erhalten: *Chloracetylsemicarbazinopropionsäureäthylester*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N(CO \cdot CH_2Cl) \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. F. 135°. — *Benzolsulfosemicarbazinopropionsäureäthylester*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Schmale Prismen aus A.; F. 151°. — *Carboäthylsemicarbazinopropionsäureäthylester*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N(COOC_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. F. 148°. — Durch Erhitzen von Semicarbazinopropionsäureäthylester mit Phosgen und $NaHCO_3$ in Benzol bis zum Aufhören der CO_2-Entw. entsteht der *3-Amino-5-triazolon-1-propionsäureäthylester* (VI.); dünne Nadeln aus W., die bei 57° schm., bei 195° unter geringer Gelbfärbung sd. u. intensiv bitter schmecken. — Analog wurde auch der *3-Amino-5-thiobiazolon-1-propionsäureäthylester*, $C_7H_{11}O_3N_3S$, erhalten; asbestähnliche, federartige Nadelaggregate aus 25%ig. A.; F. 117,5°; zll. in A., Essigester, Ä., h. Bzl.; wl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1520—37. 28/5. [2/5.] Austin [Texas].) STELZNER.

J. Blumstein und **St. v. Kostanecki**, *Über das 2,3'-Dioxyflavon*. Analog seinem Verh. gegen Benzaldehyd, Anisaldehyd und Piperonal (v. KOSTANECKI, LEVI,

TAMBOR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 327; C. **99**. I. 746; v. KOSTANECKI, ODERFELD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1926; C. **99**. II. 289; v. KOSTANECKI, SCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 326; C. **1900**. I. 551) läßt sich der *Chinacetophenonmonoäthyläther*, $(C_2H_5O)^4(HO)^2C_6H_2(COCH_3)^1$, auch mit *m-Äthoxybenzaldehyd* kondensieren; es entsteht hierbei das *2,3'-Diäthoxyflavanon* (I.). Nadeln, aus A., die sich beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure orange färben und eine intensiv gelbe Lsg. geben; F. 96—97°; alkoh. KOH l. mit roter Farbe; die alkoh. Lsg. fluoresziert bläulich. —

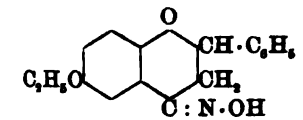
I. 

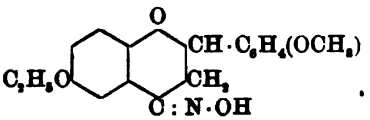
II. 

2,3'-Diäthoxybromflavanon, $C_{19}H_{19}O_4Br$, in CS_2 dargestellt; Nadeln aus A.; F. 112 bis 113°. — *2,3'-Diäthoxyflavon*, $C_{19}H_{18}O_4$, aus dem Bromprod. und alkoh. KOH; Blättchen aus A.; F. 135—136°; die gelbliche Lsg. in konz. Schwefelsäure fluoresziert grünlich; die Spaltung mit Na-Äthylat ergab Chinacetophenonmonoäthyläther und *m-Äthoxybenzoësäure*, $(C_2H_5O)^3C_6H_4(COOH)^1$. — Mehrstündiges Kochen des Diäthyläthers mit konz. HJ führte zum *2,3'-Dioxyflavon* (II.); dicke Nädelchen aus A.; F. 300°; die gelbliche Lsg. in konz. Schwefelsäure fluoresziert grünlich; in NaOH mit gelber Farbe ll. — Diacetylverb., $C_{15}H_8O_2(O \cdot COCH_3)_2$. Nadeln aus A.; F. 169 bis 170°.

Mit **F. Herstein**. Bei der Paarung mit aromatischen Aldehyden in Ggw. von alkoh. NaOH liefert der *Resacetophenonmonoäthyläther*, $(C_2H_5O)^4(HO)^2C_6H_2(COCH_3)^1$, nicht Flavanone, sondern Chalkone, $(C_2H_5O)(HO)C_6H_2 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot R$; durch Anwendung von alkoh. Salzsäure als Kondensationsmittel erhält man mit Benzaldehyd den *Benzaldiresacetophenonmonoäthyläther*, $C_6H_5 \cdot CH[CH_2CO \cdot C_6H_2(OH)(OC_2H_5)]_2$. Gelbliche Nadeln aus ziemlich viel A.; F. 211°; in w. verd. NaOH mit gelblicher Farbe l.; konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle gelb. — Diacetylverb., $C_{31}H_{28}O_8$. Nädelchen aus verd. A.; F. 138—139°; ll. in A. — In gleicher Weise liefert das *Gallacetophenon*, $(HO)_3^{2,3,4}C_6H_2(COCH_3)^1$, mit Benzaldehyd das *Benzaldigallacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CH[CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3]_2$; zu Rosetten gruppierte Nadeln aus verd. A., die bei 100° 2 Mol. Krystallwasser verlieren und bei 226° schm.; die intensiv gelbe alkal. Lsg. färbt sich nur langsam durch Oxydation bräunlich; konz. Schwefelsäure l. mit gelber Farbe; mit Thonerde gebeizte Baumwolle wird nur schwach gelb gefärbt. [Dem Gallacetophenon ähnlich färbende Nitroderivate dieser Verb. hat RUPE (Verhandl. d. schweiz. Naturforsch. Ges. Bern. **1898**. 58) aus Gallacetophenon und m- oder p-Nitrobenzaldehyd mittels $ZnCl_2$ dargestellt]. — Hexaacetylverb., $C_{36}H_{32}O_{14}$. Krystallkrusten aus A.; F. 171—172°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 1478—83. 28/5. [18/5]. Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

St. von Kostanecki: *Über Oxime einiger Flavanone.* Wie das Xanthon verhalten sich auch die Flavone gegen Hydroxylamin indifferent, dagegen sind die Dihydroflavone (Flavanone) leicht oximierbar, wenn man alkoh. Lsgg. derselben mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda kocht. — *2-Äthoxyflavanonoxim* (I.). Nadeln aus A.; F. 185—186°. — *2-Äthoxy-4'-methoxyflavanonoxim* (II.). Nadeln. F. 190

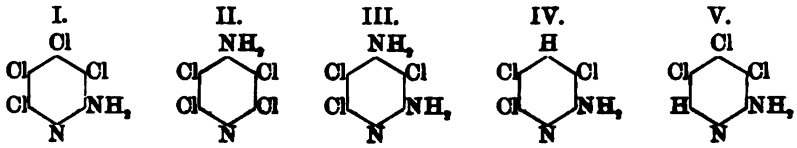
I. 

II. 

bis 191°; zwl. in A. — Acetylverb., $C_{20}H_{21}O_5N$. Nadeln aus A.; F. 168°. — Durch

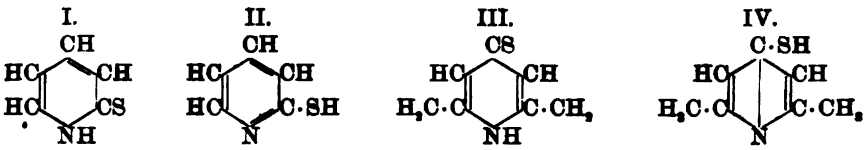
Kochen der alkoh. Lsg. mit konz. Salzsäure liefern die Oxime die Flavanone zurück. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1483—84. [28/5]. Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

W. J. Sell u. F. W. Dootson, *Die Chlorderivate des Pyridins. VI. Die Konstitution einiger Aminochlorpyridine.* Die Vff. geben einen Bericht ihrer Untersuchungen über die Konstitution verschiedener Aminotrichlor- und Aminotetrachlorpyridine, die von ihnen beschrieben worden sind. Die beiden Verbb., welche durch Einw. von Ammoniak auf Pentachlorpyridin entstehen (J. Chem. Soc. London **73**. 777; C. **99**. I. 115) und bei 174—175°, bezw. 212—213° schmelzen, haben die Konstitutionen I. und II. Beide Verbb. geben beim Erhitzen mit Ammoniak auf höhere



Temperatur dasselbe *Diaminotrichlorpyridin*, welches daher die Formel III haben muſs. Das *Aminotrichlorpyridin*, das durch Einw. von Ammoniak auf Tetrachlorisonikotinsäure entsteht (J. Chem. Soc. London **71**. 1083; C. **97**. II. 765), wird durch die Formel IV. dargestellt. Das *Aminotrichlorpyridin*, das durch Einw. von Natriumcarbonat auf eine Verb., die zwei Pyridinringe enthält (J. Chem. Soc. London **75**. 980; C. **99**. II. 1055), entsteht, hat die Konstitution V. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 111—12. 24/5.) POSNER.

W. Marckwald, W. Klemm u. H. Trabert, *Untersuchungen in der Pyridinreihe.* (II. Mitteil.) Wie durch Aminreste (MARCKWALD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1317; C. **94**. II. 43), ist das Halogen der α- und γ-Chlorpyridine auch durch die SH-Gruppe leicht ersetzbar; erhitzt man z. B. *α-Chlorpyridin*, C_5H_4NCl, das nach dem Verf. von O. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 609; C. **98**. I. 112) leicht darstellbar ist, mit alkoh. KSH-Lsg. 5 Stdn. auf 130—140°, zerlegt nach dem Abdampfen des A. das erhaltene, in wenig W. gel. K-Salz durch Essigsäure und krystallisiert aus wenig Bzl. um, so erhält man intensiv gelbe, bei 125° schmelzende Prismen der Zus. C_5H_5NS. Die in Lg. kl., in k. W. und Ä. wl., in h. W., A., Aceton, Bzl. ll. Substanz ist fast geruchlos und l. sich in verdd. Mineralsäuren leicht mit gelber Farbe; sie ist demnach als *α-Thiopyridon* (I.) anzusprechen, während in den farblosen Lsgg. derselben in konzz. SS. und verdd. Alkalien das tautomere *α-Pyridylmerkaptan* (II.) anzunehmen ist. Mit den Lsgg. der meisten Schwermetalle entstehen farbige Ndd., deren Zus. jedoch nicht konstant ist; mit Kupferacetat fällt aus der essigsauren Lsg. das rotgelbe Kupferoxydulsalz, $Cu_2(C_5H_4NS)_2$, aus, während in der Fl. α-Pyridinsulfosäure und Schwefelsäure nachweisbar sind. — Vermischt man die alkoh. Lsg. des Merkaptans mit CH_3J, so fällt das in W. ll. Salz $C_5H_4N \cdot S \cdot CH_3, HJ$ in weiſsen, bei 156—157° schm. Krystallen aus. — Das *α-Methylpyridylsulfid* selbst ist ein farbloses, eigenartig riechendes Öl; Kp. 197°; D. >1. — Chlorhydrat, ll. Krystalle. — Pt-Salz, $(C_6H_7NS)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbe, krystallinische, schon



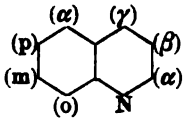
in k. W. zll. M., F. 185—187°. — Pikrat, $C_6H_7NS \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Kryställchen;

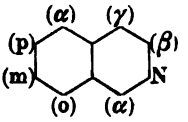
F. 155°; wl. in k. W. — In sehr verd. Essigsäure wird das Sulfid von der berechneten Menge $KMnO_4$ zum *α-Methylpyridylsulfon*, $C_5H_4N \cdot SO_2 \cdot CH_3$, oxydiert; dickfl., unangenehm riechendes Öl, das gegen 325° nicht ganz unzers. siedet; ll. in W. — $HgCl_2$-Doppelsalz, $(C_6H_7NSO_2)_2HgCl_2$. Krystalle, F. 125°; sl. in W. — Aus einer Chloroformlsg. von α-Pyridylmerkaptan und Chloressigsäure scheiden sich gelbliche Krystalle der Zus. $C_5H_4N \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH, HCl$ ab, die sich beim Erhitzen dunkelgrün färben, HCl abgeben und bei 166—167° schm. Die freie *α-Pyridylthioglykolsäure*, $C_7H_7O_2NS$, stellt man besser in wss. Lsg. dar; gelbliche Krystalle, F. 127°; l. in h. W.; $KMnO_4$ oxydiert zu α-Methylpyridylsulfon. — Aus α-Chlorpyridin und K-Sulfid (2 : 1 Mol.) bildete sich lediglich das K-Salz des α-Pyridylmerkaptans. — *α-Pyridyldisulfid*, $C_5H_4N \cdot S \cdot S \cdot C_5H_4N$, wurde durch Einw. von Jodjodkalium auf die alkal. Lsg. des Merkaptans dargestellt; Nadeln aus Lg., F. 57—58°; ll., außer in W. u. Lg.; sehr schwache Base. — Pt-Salz, $(C_{10}H_8N_2S_2)_2H_2PtCl_6$. Hellrotgelber, krystallin. Nd., F. 150°; wl. in W., A. — Pikrat, $C_{10}H_8N_2S_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelber, krystallinischer Nd., F. 119°. — Durch Erwärmen mit verd. Salpetersäure wird das α-Pyridylmerkaptan leicht zu *α-Pyridinsulfosäure*, $C_5H_4N \cdot SO_3H$, oxydiert; Nadeln aus A., F. 239—240°; ll. in W., wl. in k. A. — Ba-Salz, $(C_5H_4NSO_3)_2Ba$. Kryställchen, sll. in W.; wl. in A. — Ag-Salz, $C_5H_4NSO_3Ag$. Hellgelbe, kugelige Aggregate aus W., F. 290° unter Zers.; ll. in h. W.

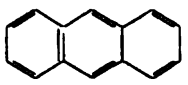
Das *γ-Thio-α-α'-lutidon* (III.), bezw. *α-α'-Lutidylmerkaptan* (IV.) ist leicht durch fünfstündiges Erhitzen von γ-Chlor-α-α'-lutidin mit 20%iger alkoh. KSH-Lsg. auf 100° erhältlich; bräunlichgelbe Krystalle aus W., F. 224°; ll. in h. W.; sl. in h. A.; kl. in Ä.; Lsg. in W. gelb, in SS. und Alkalien farblos; bildet mit SS. beständige Salze. — Chlorhydrat, $C_7H_9NS \cdot HCl$, weiße Krystalle, die gegen 258° schm.; ll. in W., A.; wl. in Aceton. — Pikrat, $C_7H_9NS \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln, F. 179°; swl. in A., k. W. — $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_7H_9NS \cdot HgCl_2$. Kryställchen, die gegen 230° in HgS und ölige Prodd. zerfallen; wl. in W., A. — Das *α-α'-Lutidyl-γ-methylsulfid*, $C_7H_9N \cdot S \cdot CH_3$, entsteht als Jodhydrat, $C_8H_{11}NS \cdot HJ$ (Krystalle aus A., F. 224—225° unter Bräunung; ll. in Chlf., h. W., A.; kl. in Ä.), durch Schütteln der alkoh. Suspension des Merkaptans mit CH_3J; beim Zers. mit Alkali liefert dieses Salz als gelbliches Öl das Hydrat $C_8H_{11}NS + 3H_2O$, das, über Stangenkali bei 100° getrocknet, sich in die wasserfreie Base umwandelt. Krystalle; F. 51°; Kp. 233°; ll., außer in W.; riecht basisch; nimmt aus der Luft 3 Mol. H_2O auf. — Dichromat, $(C_8H_{11}NS)_2H_2Cr_2O_7$. Rotbraune Kryställchen, F. 160° unter Zers. — Pt-Salz, $(C_8H_{11}NS)_2H_2PtCl_6$. Gelbe Kryställchen, F. 245° unter Zers. — Pikrat, $C_8H_{11}NS \cdot C_6H_3N_3O_7$. Citronengelbe, wl. Nadeln, F. 169°. — *α-α'-Lutidyl-γ-methylsulfon*, $C_7H_9N \cdot SO_2 \cdot CH_3$, durch Oxydation des Sulfids mit $KMnO_4$ gewonnen, seidenglänzende Nadeln; ll. in A., Ä., h. W. — Pt-Salz, $(C_8H_{11}NSO_2)_2H_2PtCl_6$. Orangefarbener, krystallin. Nd., der gegen 226° unter Zers. schm., wl. in W., A. — Dichromat, $(C_8H_{11}NSO_2)_2H_2Cr_2O_7$. Gelbe Krystalle, F. 119° unter Zers.; ll. in W. — Pikrat, $C_8H_{11}NSO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Kryställchen; F. 221° unter Zers. — Das *α-α'-Lutidyl-γ-acetonylsulfid*, $C_7H_9N \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, fällt als Chlorhydrat, $C_{10}H_{13} \cdot NSO \cdot HCl$ (Krystalle, F. 225° unter Zers.; ll. in W., h. A.), aus, wenn man äquimolekulare Mengen Lutidylmerkaptan und Chloraceton in A. erwärmt. Die freie Base krystallisiert aus Lg. in glänzenden Nadeln, F. 83—84°; kl. in W.; wl. in Ä., k. Lg.; ll. in A., Bzl. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{13}NSO)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Orangerote Kryställchen, die bei 100° zu einer purpurroten Fl. schm.; F. des wasserfreien Salzes 126—127°. — Pikrat, $C_{10}H_{13}NSO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln, F. 181—182°. — Oxim, $C_7H_9N \cdot S \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$, in alkoh. Lsg. aus dem Keton und Hydroxylamin bereitet; Krystalle aus W., F. 122—123°; wl. in Bzl., k. W.; ll. in A. — *α-α'-Lutidyl-γ-sulfid*, $(C_7H_8N)_2S$, ist aus Lutidylmerkaptankalium und Chlorlutidin in A. bei 100°, sowie direkt aus Chlorlutidin und K-Sulfid darstellbar; Krystalle aus Lg.;

F. 82—83°; ll., außer in k. Lg. — Pt-Salz, $C_{14}H_{16}N_2S \cdot H_2PtCl_6$. Orangefarbene Nädelchen, F. 268°. — Dichromat, purpurrote Krystalle, die sich bei 180° unter Feuererscheinung explosionsartig zers. — Pikrat, $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2C_6H_3N_3O_7$. Schwefelgelbe Krystalle, F. 206—207°. — *Di-α-α'-lutidyl-γ-sulfon*, $(C_7H_8N)_2SO_2$, aus dem Sulfid bei der Oxydation mit $KMnO_4$ gewonnen; Nadeln, F. 114°; ll., außer in k. W. — Nitrat, $C_{14}H_{16}N_2SO_2 \cdot 2HNO_3$. Krystalle aus A., die gegen 175° unter heftiger Zers. schm.; ll. in W.; zl. in A.; wl. in Aceton. — Pt-Salz, $C_{14}H_{16}N_2O_2 \cdot H_2PtCl_6$. Orange Kryställchen, F. 262° unter Zers. — Dichromat, $C_{14}H_{16}N_2SO_2 \cdot H_2Cr_2O_7$. Orange Kryställchen, F. 185° unter stürmischer Zers. — Gießt man die essigsaure Lsg. des Sulfons in überschüssige wss. Pikrinsäurelsg. ein, so scheidet sich das Dipikrat, $C_{14}H_{16}N_2SO_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$, in gelben, bei 185° unter Zers. schm. Kryställchen ab; verfährt man dagegen umgekehrt, oder arbeitet man in alkoh. Lsg., so bildet sich das Monopikrat, $C_{14}H_{16}N_2SO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$; gelbe Nadeln, F. 193—194°. — Bei der Oxydation mit Jod geht das Merkaptan in das *α-α'-Lutidyl-γ-disulfid*, $C_7H_8N \cdot S \cdot S \cdot C_7H_8N$, über; weiße Krystalle aus Lg., F. 57°; ll., außer in W. und Lg.; stark basisch. — Pt-Salz, $C_{14}H_{16}N_2S_2 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbe Kryställchen, die sich, ohne zu schm., bei hoher Temperatur zers. — Dichromat, $C_{14}H_{16}N_2S_2 \cdot H_2Cr_2O_7$. Rotgelbe Krystalle, die sich, ohne zu schmelzen, bei ca. 250° zers. — Pikrat, $C_{14}H_{16}N_2S_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$. Citronengelbe Krystalle, F. 184° unter Zers. Das Disulfid entsteht auch, wenn man das Merkaptan mit Salpetersäure, $KMnO_4$ oder mit H_2O_2 in neutraler Lsg. oxydiert; mit Reduktionsmitteln, z. B. H_2S, liefert es leicht das Merkaptan zurück. Letzteres wird von H_2O_2 in alkal. Lsg. glatt in die *α-α'-Lutidyl-γ-sulfosäure*, $C_7H_8N \cdot SO_3H$, übergeführt, die sich auch bei der Anwendung von Salpetersäure in geringer, von $KMnO_4$ in beträchtlicher Menge bildet. Krystalle aus A., die durch Erhitzen auf 300° nicht verändert werden; ll. in W.; wl. in Aceton, k. A. — Ba-Salz, $(C_7H_8NSO_3)_2Ba$. Wird aus der konz. wss. Lsg. durch A. in Kryställchen gefällt. — Ag-Salz, $C_7H_8NSO_3Ag$. Nadeln aus W.; wl. in A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1556—66. 11/6. [26/3.*] II. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

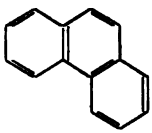
C. Willgerodt, *Zur Kenntnis der Ableitung und rationellen Benennung der gesamten Chinopyridine*. Der Verfasser ergänzt seine vor kursem (Chem.-Ztg. **24**. 311 C. **1900**, I. 1028) gemachten Vorschläge wie folgt: Die *Chinopyridine* leiten sich entweder vom Chinolin (I.) oder vom Isochinolin (II.) ab. Die symm. Form (III.),

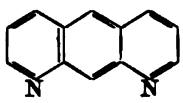
I. 

II. 

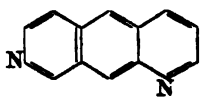
III. 

welche nur 2 Kerne mit abwechselnd doppelten und einfachen Bindungen enthält, ist die „Pseudoform", die unsymm. Form (IV.) dagegen, in welcher alle 3 Kerne abwechselnd doppelte und einfache Bindungen aufweisen, die „Normalform". — Da ferner die beiden Pyridinkerne in den Pseudochinochinolinen sich durch die Anzahl der Doppelbindungen in den beiden Pyridinkernen unterscheiden, so spricht der Vf.

IV. 

V. 

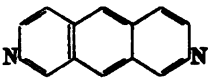
Chino-ψ-chinolin

VI. 

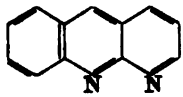
Isochino-ψ-chinolin.

von Pyridinen und Isopyridinen, wenn sich die N-Atome in Ringen mit je 3 Doppel-

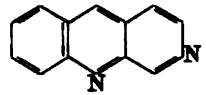
bindungen befinden, von Pseudo- und Isopseudopyridinen dagegen, wenn die N-Atome Glieder von Ringen sind, die nur 2 Doppelbindungen enthalten. — Anwendungen dieser Bezeichnungsweisen sind in den Typen V.—IX. gegeben; pseudo ist in den-

VII. 

Isochino-i ψ-chinolin

VIII. 

Chino-ψ-pyridin

IX. 

Chino-i ψ-pyridin

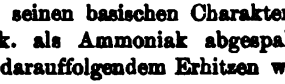
selben mit ψ, Isopseudo mit iψ abgekürzt, — Bezüglich der Art, wie sich die sehr zahlreichen isomeren Chinopyridine und Chinochinoline vom Chinolin und Isochinolin, sowie von der Pseudoform III. und der Normalform IV. ableiten lassen, sei auf das Original verwiesen. (Chem.-Ztg. **24**. 437—39. 23/5.) STELZNER.

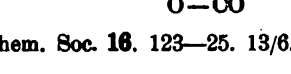
A. Pinner und **R. Kohlhammer**, *Über Pilocarpin*. Veranlafst durch die Abhandlung von JOWETT (Proceedings Chem. Soc. **16**. 49; C. **1900**. I. 773. 1030) über die Alkaloide der Jaborandiblätter teilen die Vff. mit, dafs sie bei der Unters. des *Pilocarpins* bisher die folgenden Resultate erhalten haben: Sämtliche Angaben von HARDY und CALMELS (C. r. d. l'Acad. des sciences **102**. 1117. 1562; **105**. 68; Bull. Soc. Chim. Paris **48**. 219; C. **86**. 554) über dieses Alkaloid — die übrigens auch JOWETT wenig vertrauenswürdig fand — sind, wie sehr eingehende Kontrollversa. erkennen liefsen, unzutreffend, und mithin ist über die Konstitution der Verb. zur Zeit noch nichts bekannt. — Für den Abbau der Base bedienten sich Vff. des Broms, welches früher beim Nikotin so erfolgreich verwendet worden ist. — Bei der Einw. des Broms auf in Chlf. gel. Pilocarpin hat CHASTAING (C. r. d. l'Acad. des sciences **97**. 1435; C. **84**. 61) ein *Perbromid*, $C_{11}H_{14}O_2N_2Br_2 \cdot HBr \cdot Br_2$, erhalten. Letzteres ist leichter rein zu gewinnen, wenn man 1 Tl. freies Pilocarpin in der fünffachen Menge 80%ig. Essigsäure l. u. mit kleinen Anteilen einer Lsg. von 3 Tln. Brom in 6 Tln. Essigsäure versetzt. Das so in nahezu quantitativer Ausbeute sich bildende Dibrompilocarpinperbromid krystallisiert in gelbroten Nadeln vom F. 106°; ll. in Bzl., Aceton, w. Eg., k. A.; wl. in Ä., Chlf.; unl. in k. W.; zers. sich beim Kochen mit W. oder A. — Bromiert man in Ggw. von W., so entsteht nicht, wie CHASTAING angenommen hat, eine Verb. $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2 \cdot HBr \cdot Br_2$, sondern ebenfalls das oben beschriebene Perbromid. Durch Übergiefsen mit Ammoniak geht dasselbe unter Entw. von N in *Dibrompilocarpin*, $C_{11}H_{14}O_2N_2Br_2$, über; glänzende Prismen aus verd. A., F. 79°; sll. in A., Aceton, Chlf., Bzl.; zll. in Ä.; wl. in W.; die Salze sind sll.; spaltet beim Erhitzen mit Barytw. auf 150—180° Ammoniak u. wahrscheinlich auch Methylamin ab. — Durch Erhitzen von Pilocarpin oder dessen Chlorhydrat mit Brom u. W. auf 100° entsteht *Bromcarpinsäure*, $C_{10}H_{15}O_4N_2Br$, neben einer anderen S., deren Menge mit der Dauer des Erhitzens zunimmt; derbe Prismen, F. 194°; wl. in Ä., Chlf., Bzl., h. W.; sll. in A., Aceton, Eg. — Ba-Salz, $C_{10}H_{15}O_4N_2BrBa + 5H_2O$. Mikrokrystallin. Nd.; sll. in W.; unl. in A. — Das Ag-Salz ist ein weifser, krystallinischer, lichtempfindlicher Nd. — Beim zwölfstündigen Erhitzen der S. mit Barytw. auf 160—180° tritt Zers. unter B. von $BaBr_2$, $BaCO_3$, Ammoniak, Methylamin und einer noch nicht rein erhaltenen S. ein. — Die *Oxydation des Pilocarpins* mit $KMnO_4$ in der Kälte erfolgt unter Verbrauch von fünf Atomen O; es scheint als Hauptprod. der Rk. eine N-freie S. zu entstehen, während Nikotinsäure nicht nachweisbar war. Hiernach dürfte die Annahme, dafs Pilocarpin ein Pyridinderivat ist, nicht mehr zutreffend sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1424—31. 22/5. [15/5.*] Berlin.) STELZNER.

H. A. D. Jowett, *Die Konstitution des Pilocarpins*. Im Anschlufs an die früheren vorläufigen Mitteilungen (J. Chem. Soc. London **77**. 494; C. **1900**. I. 1030)

berichtet Vf. jetzt über seine bisherigen Ergebnisse, weil über die Konstitution des Pilocarpins inzwischen auch von anderer Seite gearbeitet worden ist (PINNER und KOHLHAMMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1424; C. **1900**. II. vorst.). Bei der Einwirkung von geschmolzenem Kaliumhydrat auf Isopilocarpin wurde jetzt mit Sicherheit Isobuttersäure nachgewiesen. Bei der Destillation von Pilocarpin mit Natronkalk entsteht außer den früher schon beobachteten Verbb. Ammoniak und 2- oder 3-Methylpyridin noch Methylamin. Die bei der Oxydation des Isopilocarpins mit Kaliumpermanganat entstehenden, schon erwähnten Öle wurden jetzt näher untersucht. Als Oxydationsprodd. wurden nachgewiesen außer Ammoniak und Methylamin, Essigsäure und eine S. von der Zus. $C_7H_{10}O_4$. Die Menge Permanganat, die zur Oxydation verbraucht wird, beträgt etwa 6 Moleküle. Die Rk. stellt sich vielleicht folgendermaßen dar:

$$C_{11}H_{16}O_2N_2 + 7O + H_2O = NH_3 + CH_3NH_2 + C_7H_{10}O_4 + 3CO_2.$$

Die neue *Säure*, $C_7H_{10}O_4$, wurde als Ester erhalten. Die S. ist ein hellgelbes Öl von merkwürdigem Geruch und vom Kp_{15}. 210—220°. Sie ist eine Laktonsäure. Der *Äthylester*, $C_9H_{14}O_4$, hat den Kp. 299° und ist optisch-aktiv. $[\alpha]^{15}_D = +30{,}76°$. D^{15}_{15}. 1,1053. Der Ester liefert mit Phosphorpentabromid den Bromäthylester vom Kp_{20}. 165—170°. Dieser wurde mit Diäthylanilin behandelt und der ungesättigte Ester vom Kp_{15}. 155° hydrolysiert. Die entstehende S. hat den Kp_{15}. 180—200°. Oxydiert man dieselbe erst mit kaltem Permanganat und dann mit Chromsäure, so entsteht Isobuttersäure, deren Silbersalz isoliert wurde. Die wahrscheinliche Formel der Laktonsäure ist daher  . Das bei der Einw. von Jodmethyl auf Isopilocarpin entstehende Jodmethylat liefert beim Erhitzen mit Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr Methylamin. Dies beweist, daß das Stickstoffatom, dem Pilocarpin seinen basischen Charakter verdankt, dasjenige ist, das bei den verschiedenen Rkk. als Ammoniak abgespalten wird. Beim Behandeln mit Silberhydroxyd und darauffolgendem Erhitzen wird eine neue Base gebildet: ***Methylisopilocarpin***, die unl. in Chlf. ist und ein krystallinisches Chloroplatinat vom F. 218° und ein krystallinisches Pikrat vom F. 136° liefert. Diese Base reagiert mit Jodmethyl unter B. eines Jodmethylats, das jedoch bei der Behandlung mit Silberhydroxyd wieder dasselbe Methylisopilocarpin giebt. Mehr als eine Methylgruppe läßt sich also nicht einführen. Methylisopilocarpinjodmethylat giebt beim Erhitzen mit Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr nur Methylamin. Diese Experimente beweisen die Existenz der Gruppe :NH im Isopilocarpin und, da das andere Stickstoffatom stets Methylamin liefert, muß es als :NCH_3-Gruppe vorhanden sein. HERZIG u. MEYER haben bewiesen, daß eine Methylgruppe an ein Stickstoffatom gebunden ist, und CHASTAING zeigte, daß sich keine Dialkylderivate darstellen lassen. Die Formel für Isopilocarpin mußte folgenden Thatsachen Rechnung tragen: 1. Dem optischen Verhalten des Pilocarpins u. Isopilocarpins u. der merkwürdigen Beständigkeit letzterer Base gegen Hitze, Alkalien und verschiedene Reagenzien. 2. Dem nichtbasischen Charakter der Gruppe :NCH_3 und 3. der Existenz der Gruppen:



(Proceedings Chem. Soc. **16**. 123—25. 13/6.) POSNER.

Dioscoride Vitali und **Cesare Stroppa**, *Beitrag zum chemisch-toxikologischen Studium des Coniins*. Vff. berichten über einen forensischen Vergiftungsfall mit Schierling. Zum Nachweis des Coniins verfuhren Vff. im allgemeinen nach den An-

gaben von Otto; um jedoch jeden Verlust an Coniin zu vermeiden, behandeln Vff. die äth. Lsg. der alkaloidhaltigen Fl. mit schwach mittels Essigsäure angesäuertem W. und erschöpfen dann die mit Bariumhydroxyd alkal. gemachte Lsg. mit PAe., worin Ptomaine, Harz- und Farbstoffe swl. sind. Um aus der gefärbten Lsg. seines Chlorhydrats das Coniin rein zu gewinnen, fügt man zweckmäßig Bleiacetat hinzu und leitet durch die Lsg. einen H_2S-Strom. Zur Erkennung des Coniins dienten seine bekannten organoleptischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften, und beschreiben Vff. noch eingehend das Verhalten von Coniin gegen Metallsalzlsgg. und verschiedene Reaktive. Zur Identifizierung von Coniin können auch folgende zwei neue Farbenrkk. benutzt werden: I. Läßt man einige Tropfen einer Lsg. von 1 Tl. $KMnO_4$ in 200 g konz. H_2SO_4 auf etwas Coniin, resp. auf eines seiner Salze fallen, so geht beim Umrühren mit dem Glasstab die grüne Farbe der Lsg. in eine beständige violette über, und II. Beim vorsichtigen Eindampfen selbst geringer Mengen von Coniin mit einigen Tropfen konz. HNO_3 hinterbleibt ein dunkelgelber, aromatisch riechender Rückstand, der beim Versetzen mit einigen Tropfen KOH-Lsg. unter Entw. eines charakteristischen Schierlingsgeruches ein rotbraunes Öl liefert. Dasselbe giebt beim Eindampfen zur Trockene einen braunschwarzen Rückstand, der sich in konz. H_2SO_4 zu einer fast farblosen Fl. löst, die auf Zusatz von wenig W. und überschüssigem NH_3 sich gelb färbt. (L'Orosi **23**. 73—80. März.) Roth.

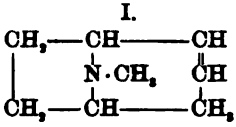
Rud. Wegscheider, *Über die Umlagerung des Cinchonins.* (Ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkung.) Vgl. Skraup, Monatshefte f. Chemie **20**. 585; C. **99**. II. 778 und Vf. Z. physik. Ch. **30**. 593; C. **1900**. I. 389. Unter Hinweis auf die ausführlichen Darlegungen in der Originalarbeit sei hier nur das vom Vf. selbst gezogene Resumé derselben kurz wiedergegeben: I. Aus dem von Skraup nachgewiesenen konstanten Umwandlungsverhältnis ergiebt sich, daß die beiden bei der Einw. von Halogenwasserstoffsäuren auf Cinchonin eintretenden Rkk. (Anlagerung und Umlagerung) Nebenrkk. sind, an welchen dieselben Stoffe in demselben Molekularverhältnis beteiligt sind. Man kann annehmen, daß nicht dissociierte Halogenwasserstoffsäure addiert wird, und daß die Umlagerung durch die undissociierte Halogenwasserstoffsäure katalytisch beschleunigt wird. — II. Zwischen der Anlagerungs- und der Umlagerungsrk. kann ein ursächlicher Zusammenhang angenommen werden auf Grund einer atomistisch-kinetischen Vorstellung, welche nur die Benutzung von bereits aus anderen Gründen angenommenen Hypothesen bedingt und auch mit der Unabhängigkeit des Umwandlungsverhältnisses von der Temperatur in Einklang steht. — III. Katalytische Beschleunigungen in homogener Lsg. lassen sich durch die Annahme erklären, daß bei jeder chemischen Rk. eine kontinuierliche Folge von Zwischenzuständen durchlaufen wird, und daß der Katalysator, indem er mit den reagierenden Körpern in Wechselwirkung tritt, die Art der Zwischenzustände derart verändert, daß die Rk. ermöglicht oder beschleunigt wird. (Monatshefte f. Chemie **21**. 361—87. 17/5. [15/3.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) Roth.

Richard Willstätter und **Fritz Iglauer**, *Über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre Amine.* Aus Bromcyan und tertiären Aminen bilden sich nach J. v. Braun (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1438; C. **1900**. II. 44), sowie Scholl u. Nörr (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1550; C. **1900**. II) unter Abspaltung von Bromalkylen disubstituierte Cyanamide, $CN \cdot N(R)(R')$, welche durch Verseifung und Abspaltung von CO_2 in sekundäre Amine überführbar sind. Die Umwandlung tertiärer in sekundäre Basen läßt sich, wie die Vff. gefunden haben, auch mittels unterchloriger S. bewirken; in heftiger Rk. entstehen hier unter Abtrennung eines Alkyls dialkylierte Stickstoffchloride, in welchen das Halogen durch Reduktionsmittel leicht gegen Wasserstoff ausgetauscht werden kann. In der ersten Phase der Rk. tritt wahrscheinlich eine Addition der Reaktive zu Verbb. vom Typus $R_2N(OH)Cl$

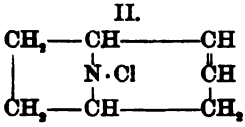
ein, die dann unter Abspaltung eines Alkohols in das Iminchlorid $R_2N \cdot Cl$ übergehen hätten. Mit der angenommenen Labilität der Hydroxydchloride $R_2N(OH)Cl$ stehen jedoch im Widerspruch die Angaben von WOLFFENSTEIN, BAMBERGER, HANTZSCH u. a. über die von ihnen dargestellten und analog formulierten Halogenwasserstoffsalze von Alkylpiperidinoxyden, Dialkylanilinoxyden u. Trimethylhydroxylamin, sowie die Beobachtung MERLING's, daſs die Prodd. der Einw. von H_2O_2 auf N-Methylpiperidin und Tropidin gegen HCl sehr beständig sind. Es wäre deshalb möglich, daſs die unterchlorige S. auf die Additionsprodd. $R_2N(OH)Cl$ oxydierend wirkt; für weit wahrscheinlicher halten die Vff. jedoch die Hypothese, daſs die Derivate der Aminoxyde etc. vierwertigen Sauerstoff enthalten und z. B. $R_2N : O{<}^{H}_{C}$ zu formulieren sind.

Dimethylanilin giebt mit HClO ein stechend riechendes, unbeständiges Öl, wahrscheinlich *Methylphenylchlorstickstoff* (vgl. CHATTAWAY, ORTON, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3573; C. **1900**. I. 288). — Bei der Einw. von unterchloriger S. auf *Tropidin* (I.) erhielt EINHORN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2889; C. **90**. II. 708) eine Verb. $C_8H_{13}N(HOCl)_2$; als die Vff. jedoch Tropidin in eine wss. Lsg. der S. eintrugen, schied sich unter lebhafter Erwärmung ein Öl ab, aus welchem sich *Chlornortropidin* (II.) herausfraktionieren lieſs. Stechend riechendes Öl, Kp_{15}. 79—80°; verflüchtigt sich beim Erhitzen im Reagensglas nur teilweise unzers.; D. <1; leicht flüchtig mit Wasserdampf; unl. in W.; l. in Mineralsäuren; beim Aufbewahren tritt langsam Zers. ein. Durch Reduktionsmittel, z. B. Zinkstaub und W., Na-Amalgam, Bisulfit, ist die Chlorverb. leicht in *Nortropidin* (III.) überführbar; Kp. 160° (korr.);

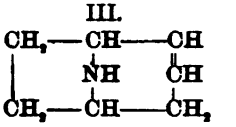
I.



II.

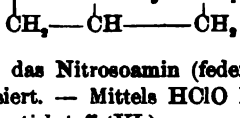


III.

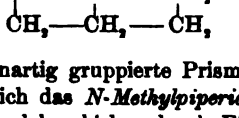


mischbar mit W.; aus der abs. äther. Lsg. der Base fällt CO_2 das Carbonat in Nadeln; auch das Nitrosamin, Pikrat und Pt-Salz krystallisieren gut. — Das *Tropan* (IV.) giebt mit HClO ein der Verb. II. ähnliches Chlorid, das bei der Reduktion *Nortropan (Norhydrotropidin)* (V.) lieferte; letzteres wurde durch das Chlorhydrat (F. 280°)

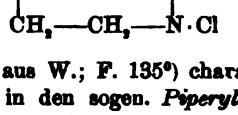
IV.



V.



VI.



und das Nitrosoamin (federfahnenartig gruppierte Prismen aus W.; F. 135°) charakterisiert. — Mittels HClO lieſs sich das *N-Methylpiperidin* in den sogen. *Piperylenchlorstickstoff* (VI.) umwandeln, welcher bisher durch Einw. von Chlor, bezw. Hypochlorit auf Piperidin erhalten worden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1636—41. 11/6. [1/6.] Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

Georg Cohn, *Zur Kenntnis des Leukomethylenblaues*. Von den Acylderivaten des Leukomethylenblaues, $HN{<}^{C_6H_3{>}S\ N(CH_3)_2}_{C_6H_3{>}N(CH_3)_2}$, die vielleicht als Ersatzmittel des Chinins Bedeutung gewinnen können, ist bisher nur die Acetylverb. durch Reduktion des Methylenblaues mit Zinkstaub in Eg. + Essigsäureanhydrid erhalten worden (Vf., Arch. der Pharm. **237**. 385; C. **99**. II. 442). Ein allgemeines Verf. zu ihrer Darst. besteht, wie sich jetzt ergeben hat, im Kochen des Methylenblau-Chlorzink- oder -Zinnchloriddoppelsalzes mit Säurechloriden in Ggw. von Pyridin. — *Benzoylleuko-*

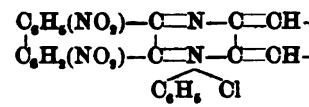
methylenblau, $C_{22}H_{22}ON_2S$; durch einstündiges Kochen von 9 Tln. Methylenblauchlorzinkdoppelsalz mit 5 Tln. Benzoylchlorid und 15 Tln. Pyridin erhältlich; luftbeständige Krystalle aus A.; F. 185—187°; stark elektrisch; $FeCl_3$ färbt die Lagg. grün, dann blau und scheidet schliefslich Methylenblau in metallisch-grünen Nadeln ab. — *Anisylleukomethylenblau* bildet sich bei zweistündigem Kochen gleicher Teile $ZnCl_2$-Doppelsalz und Anisylchlorid, $(CH_3O)^4C_6H_4(CO\cdot Cl)^1$, Krystalle aus Bzl.-PAe.; F. 106—107°; die gelbliche Lag. in kons. Schwefelsäure wird beim Erhitzen oliv, dann grün, beim Verdünnen blau. — Benzolsulfochlorid oxydierte das Leukomethylenblau zum Farbstoff. — Besonders glatt reagierten dagegen aliphatische Säurechloride und -anhydride; aufser der Acetylverb., wurden das *Propionyl-* (harte Krystalle aus A.; F. 145—146°), *Butyryl-* (gelbliches krystallinisches Pulver aus A.; F. 143°) und *Valerylleukomethylenblau* (F. 155—156°) leicht und in quantitativer Ausbeute erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1567—68. 11/6. [28/5.].) STELZNER.

S. Kikina, *Über Nitro- und Aminoflavinduline*. In der Reihe des Phenylnaphtophenazoniums u. des Phenylisonaphtophenazoniums (KEHRMANN u. HELWIG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2629; C. **98**. I. 54) zeigen Aminogruppen, je nach ihrer Stellung, einen grofsen Einfluſs auf die Farbe der Substanz. Besonders intensiv tritt der Einfluſs der NH_2-Gruppe hervor, wenn sie in p-Stellung vom Azinstickstoff steht, oder noch schärfer, wenn sie die p-Stellung vom Azoniumstickstoff einnimmt. Dagegen ist der Einfluſs einer NH_2-Gruppe in dem Benzolring, der unmittelbar nur mit einem Stickstoffatom verkettet ist, von geringem Einfluſs auf die Farbe der Substanz. Zweck gegenwärtiger Arbeit ist es, zu konstatieren, ob die genannten Regelmäſsigkeiten auch in der Reihe der Flavinduline vorkommen. Dieselben werden durch Kondensation von Phenanthrachinon oder dessen Derivate mit Phenyl-o-phenylendiamin erhalten. Das Mononitro- und Dinitrophenanthrenchinon wurde als Gemisch durch Nitrierung des Phenanthrenchinons (10 g) mittels rauchender HNO_3 (50 ccm) und HNO_3 vom D. 1,4 (50 ccm) erhalten. Man erhitzt $^1/_4$ Stde. bis zum Sieden u. gieſst das Reaktionsprod. in W. Durch wiederholtes Umkrystallisieren des Nd. aus h. Eg. erhält man zwei Prodd.: 1. Das *Dinitrophenanthrenchinon* von GRÄBE (LIEBIG's Ann. **167**. 144), vom F. 278—280°, dessen beide Nitrogruppen sich in p-Stellung zur gemeinsamen Bindung zweier Benzolkerne befinden (SCHULTZ, LIEBIG's Ann. **203**. 108). Die Verbindung ist in heifsem Eg. lösl., in k. Eg. wl. — 2. Ein *Mononitrophenanthrenchinon*, $\begin{matrix}C_6H_4\text{———}CO\\ |\qquad\quad |\\ C_6H_3(NO_2)\text{—}CO\end{matrix}$ (?), vom F. 161—162°. Dieses ist ll. in k. Eg.

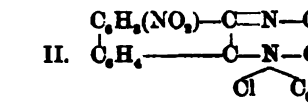
Durch Kondensation gleicher Grammmoleküle von salzsaurem Phenyl-o-phenylendiamin u. Dinitrophenanthrenchinon mit Eg. in der Kälte entsteht *Dinitroflavindulinchlorid* (I.) vom F. 120—130°; gelbe, prismatische Krystalle, welche in W., h. A., Eg. ll. sind, dagegen wl. in k. A. — Bei der Reduktion eines Moleküls Dinitroflavindulin mit einem Molekül $SnCl_2$ und starker HCl wird zunächst die Azoniumgruppe reduziert. Der entstandene rotbraune Nd. wird in A. gel. und weiter mit 6 Mol. $SnCl_2$ bearbeitet. Das hierbei entstehende Doppelsalz von Zinnchlorid und der salzsauren Leukobase wird mit $FeCl_3$ oxydiert, dann mit Soda erhitzt u. das Sn (oder Fe) mit Natriumacetat und Essigsäure ausgefällt. Nach Entfernung der Oxyhydrate fügt man zum Filtrat krystallinisches NaBr und erhält das *Diaminoflavindulinbromid*, $C_{18}H_{16}(NH_2)_2N_2Br$, als kurze, dunkelgrüne Prismen, die sich in W. u. A. mit gelbgrüner Farbe, in H_2SO_4 mit blutroter Farbe lösen. Durch Neutralisation mit Na_2CO_3 erhält man die freie Base, welche sich in Ä. mit grüner Farbe löst. Das Bichromat, $[C_{18}H_{16}(NH_2)_2N_2]Cr_2O_7$, erhält man als grünen Nd. beim Fällen des Bromids der Base mit $K_2Cr_2O_7$ aus wss. Lag.

Das *Mononitroflavindulinchlorid* (II.) entsteht durch Kondensation von Mononitrophenanthrenchinon (F. 161—162°) mit Phenyl-o-phenylendiamin unter ähnlichen

Bedingungen, wie das salzsaure Dinitroflavindulin. Die Verb. krystallisiert in grofsen, gelbbraunen Prismen, welche sich in W. und A. mit goldgelber Farbe lösen, in Ä. unl. sind. Das Bichromat, $[C_{26}H_{16}(NO_2)N_2]_2Cr_2O_7$, erhält man in Form von gelbroten Flocken beim Fällen von Mononitroflavindulinchlorid mit $K_2Cr_2O_7$. Platinchlorid giebt mit ersterem das Mononitroflavindulinchloridplatinchlorid,



I.

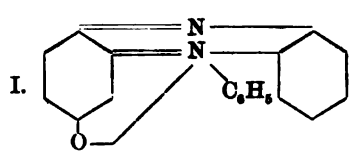


II.

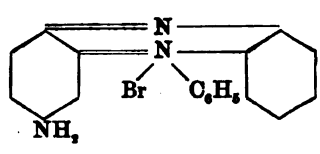
$[C_{26}H_{16}(NO_2)N_2 \cdot Cl]_2 \cdot PtCl_4$; rotgelbe Flocken. — Die Nitroverb. wird, wie beim Dinitroflavindulinchlorid beschrieben, mit $SnCl_2$ + HCl reduziert; das entstandene Prod. oxydiert man hierauf mit $FeCl_3$, entfernt Eisen und Zinn durch Fällen mit Natriumacetat und Essigsäure und fügt zum Filtrat NaBr. Hierbei erhält man das *Monoaminoflavindulinbromid*, $C_{26}H_{16}(NH_2)N_2 \cdot Br$, als lange, dunkelgrüne Nadeln, die sich in W. mit braungrüner, in A. mit olivengrüner Farbe lösen. Das Bichromat, $[C_{26}H_{16}(NH_2)N_2]_2Cr_2O_7$, bildet grüne Flocken, die sich in schwacher Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ nicht lösen. — Zum Schlufs giebt der Vf. spektroskopische Unterss. beider Körper. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 170—85. 17/5. [24/1.].) LUTZ.

Otto Fischer u. **Eduard Hepp**, *Zur Kenntnis der Safranine und Rosindusline.* Bei der Einw. von Phosphorchloriden gehen, wie die Vff. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 299; C. **98**. I. 718) angegeben haben, die Indone in p-Chlorphenazoniumchloride über — eine Rk., die zu Gunsten einer orthochinoiden Konstitution derselben spricht; andererseits ist es aber jetzt gelungen, aus einigen Indonen in stark alkal. Lsg. (alkaliunl.) Oxime zu erhalten, wodurch erwiesen zu sein scheint, dafs diese Indone unter dem Einfluſs des konz. Alkalis auch in der Parachinonform reagieren können. — Ferner wurde nachgewiesen, dafs Isorosindone und Rosindone gegen Reagenzien wie $NH_2 \cdot OH$, KSH etc. ein ganz verschiedenes Verh. zeigen, und ein neuer Übergang von der Isorosindon- in die Rosindonreihe aufgefunden.

Mit **Fr. Linnemann**, *Zur Kenntnis des Aposafranons* (vgl. Dissertation, Erlangen 1899). Zur *Darstellung des Aposafranons* (I.) wandelt man das *Aposafranin* am besten zunächst mittels KBr in das wl. *Bromid* (II.; dunkelrote, grünlich schimmernde



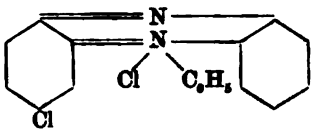
I.

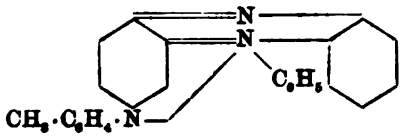


II.

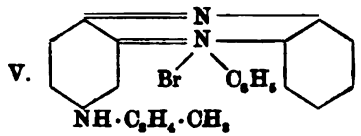
Prismen aus A.) um. — Das Aposafranon wird in $POCl_3$-Lsg. durch PCl_5 in das ll. *p-Chlorphenylphenazoniumchlorid* (*Aposafrananonchlorid*; III.) übergeführt (FISCHER, HEPP, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1830; C. **97**. II. 768), von welchem jetzt noch folgende Derivate und Salze dargestellt wurden: Pt-Salz, $(C_{18}H_{12}N_2Cl_2)_2PCl_4$. Dunkelrotbraune, bläulich schillernde, zwl. Nadeln. — Au-Salz, $C_{18}H_{12}N_2Cl_2 \cdot AuCl_3$ + H_2O. Bläulich schimmernde, wl. Nadeln aus verd. A. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Braungelbe, farnkrautartige Blättchen aus W. — *Bromid*, $C_{18}H_{12}N_2ClBr$. Rote, stahlblau schillernde, derbe Krystalle aus W.; braunrote, glänzende Blättchen aus Methylalkohol; wl. — Wie l. c. bereits erwähnt ist, setzen sich die p-Chlorphenylphenazoniumsalze mit Aminen leicht um; so entsteht mit Ammoniak in wss. Lsg. *Aposafranin*, während Methylamin, o-Toluidin und die Naphtylamine rote bis blauviolette substituierte Aposafranine liefern. Von letzteren wurde das *p-Tolylaposafranin* (IV.) näher unter-

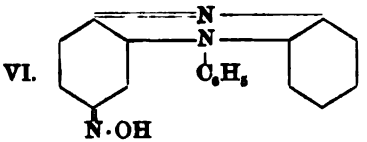
sucht. Erwärmt man äquimolekulare Mengen p-Chlorphenylphenazoniumbromid und p-Toluidin kurze Zeit in verd. A., so scheidet die blauviolette Fl. allmählich schillernde Nadeln des *p-Toluidinophenylphenazoniumbromids* (V.) ab; bronzeglänzende

III. 

IV. 

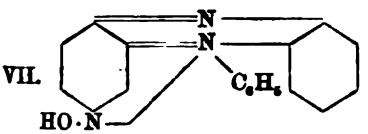
Nadeln aus verd. A.; in W. u. A. mit blauvioletter Farbe ll.; Lsg. in konz. Schwefelsäure grün. — Das Chlorid ist ll.; das Pt-Doppelsalz desselben krystallisiert aus verd. A. in goldglänzenden, sternförmigen Blättchen. — Nitrat. Zwl. glänzende Blättchen. Kocht man die verd.-alkoh. Lsg. des Bromids kurze Zeit mit Ammoniak, so scheidet sich beim Erkalten die *Base* IV. in dunkelvioletten Nadeln ab; F. 196°; ll., außer in W. und Lg. — Vermischt man eine h. alkoh. *Aposafranon*-Lsg. mit 3 Tln. konz. KOH und fügt überschüssiges salzsaures Hydroxylamin zu, so fallen aus der erkalteten braunroten Fl. blaugrün glänzende Spieße des *Oxims* aus. Obwohl diese Verb., wie z. B. das Amidoacetophenonoxim, in Alkalien unl. ist, glauben die Vff. doch, daß in derselben das normale Oxim VI. der parachinoiden Form und

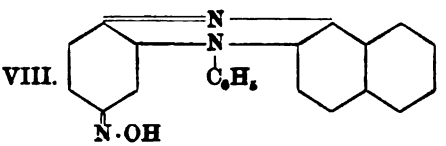
V. 

VI. 

nicht etwa das Derivat VII. des orthochinoiden Isomeren vorliegt. — Das Oxim schm. hoch, ist in W. fast unl., in A., Ä., Bzl., Chlf. dagegen mit braungelber Farbe zll.; die Lsg. in konz. Schwefelsäure erscheint im auffallendem Licht grün, im durchfallenden schmutzig rot; auf Zusatz von W. orangefarbig, dann gelb, beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure entsteht eine braunrote Lsg., aus der Goldchlorid das Salz $(C_{18}H_{13}ON_3)_2 \cdot HAuCl_4$ in dunklen, grün glänzenden, warzenförmigen Krystallen abscheidet.

Analog wie das Aposafranonoxim erhielt **A. Gutbier** das *Isorosindonoxim* (VIII.);

VII. 

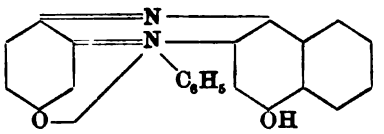
VIII. 

grünlich schimmernde, alkaliunl. Prismen aus verd. A.; die braune alkoh. Lsg. wird auf Zusatz von viel Salzsäure dichroitisch (im auffallenden Licht grün, im durchfallenden bräunlichrot); Lsg. in konz. Schwefelsäure violettrot, beim Verdünnen grün, dann hellbraun; Lsg. in Eg. braunrot. — Chlorhydrat. Bläuliche Nadeln. — Beim Kochen mit alkoh. KOH entsteht, neben regeneriertem Isorosindon, etwas *Oxyrosindon* (*Naphtosafranol;* IX.). — *ms-Äthylisorosindonoxim* verhält sich wie die Phenylverb.; sein Chlorhydrat, $C_{18}H_{16}ON_3 \cdot HCl$, krystallisiert in bläulich schimmernden Nadeln.

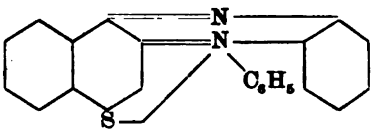
Mit Fr. Linnemann, *Über ms-o-Tolylisorosindon.* Fügt man zu einer Mischung von 18 g p-Nitrosophenol, 23 g o-Tolyl-β-naphtylamin und 200 g A. 15 g konz. Salzsäure, so scheidet die gelbrot gewordene Fl. bei längerem Stehen *p-Oxy-ms-o-tolylnaphtophenazoniumchlorid*, $C_{23}H_{17}ON_2 \cdot Cl$, in grünschillernden Krystallen ab; orange-

rote Blättchen aus sehr verd. Salzsäure. — Au-Salz, $C_{22}H_{17}ON_2Cl \cdot AuCl_3$. Dunkelrote, glänzende Nadeln. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Braunrote Nadeln. — Bromid, $C_{22}H_{17}ON_2Br$. Grünglänzende, körnige Krystalle. — Nitrat. Rosetten gelber Nadeln. — Beim Erwärmen des Chlorids mit Ammoniak in verdünntem A. fiel das *ms-o-Tolylisorosindon*, $C_{22}H_{16}ON_2$, in dunkelroten Nadeln aus; F. 148°; ll. in A. mit bläulichroter Farbe; Lsg. in konz. Salzsäure braunrot; die violette Lsg. in konz. Schwefelsäure erscheint nach dem Verdünnen gelb. — Das *Oxim* krystallisiert nur schwer; analysiert wurden das Chlorhydrat, $C_{22}H_{17}ON_2 \cdot HCl$ (kantharidenglänzende Prismen aus A.-Ä.; Lsg. in A. gelbrosa, in konz. Schwefelsäure violett, auf Wasserzusatz grünlichgelb), und das Au-Salz, $(C_{22}H_{17}ON_2 \cdot HCl)_2HAuCl_4$ (grünglänzende Nadeln aus W.) — *p-Chlor-ms-o-tolylnaphtophenazoniumchlorid*, $C_{22}H_{16}N_2Cl_2$, wie Isorosindonchlorid (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 303; C. **98**, I. 718) dargestellt; gelbbraune, bläulich schimmernde, derbe Kryställchen aus A.-Ä.; ll. in A., W.; die verd., rötlichgelbe Lsg. in A. fluoresziert schwach braungelb. — Pt-Salz, $(C_{22}H_{16}N_2Cl_2)_2PtCl_4$. Sternförmige, orangegelbe Täfelchen aus W. oder verd. A. — Au-Salz, $C_{22}H_{16}N_2Cl_2 \cdot AuCl_3$. Gelbbraune, goldglänzende Blättchen aus verd. A. oder W.

IX.

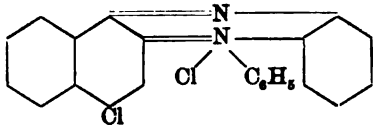


X.

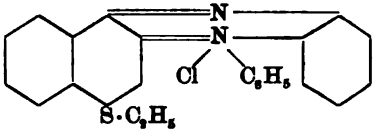


Mit **W. Dilthey**, *Über Rosindon-, i-Rosindon- und Naphtindonchloride*. Das *Thiorosindon* (X.) entsteht leicht aus Rosindonchlorid und KSH in A.; dunkelblaue, metallglänzende Blättchen aus Pyridin; unl. in W.; wl. in Ä., A., Chlf., Lg., Bzl., leichter in h. Pyridin mit tiefblauer Farbe; Lsg. in konz. Schwefelsäure grün, nach Zusatz von W. schmutzigblau, dann braun, schliefslich gelb; Lsg. in konz. Salzsäure braun, in verd. gelb bis grün. Die sehr beständige Verb. wird auch durch Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck nur teilweise zers.; die erhaltene harzige M. lieferte beim Auskochen mit NH_3 *Rosindulin*; es scheint also Rosindonchorid (XI.) in dem Rk.-Prod. enthalten gewesen zu sein. — Achtstündiges Erhitzen mit 10 Tln. verd. Schwefelsäure auf 170—180° führte das Thiorosindon vollständig in *Rosindon* über. — Bringt man Rosindonchlorid mit Quecksilberäthylmerkaptan, $Hg(S \cdot C_2H_5)_2$, in h. A. zusammen, so scheidet sich das $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_{34}H_{18}N_2SCl \cdot HgCl_2$ des *Thioäthylphenylnaphtophenazoniumchlorids* (XII.) ab; messingglänzende, braune Nadeln aus Alkohol.

XI.



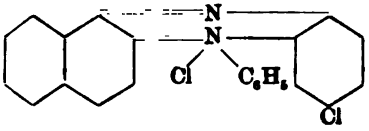
XII.



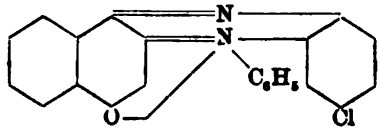
Zur Darst. des *Isorosindonchlorids* (XIII.) übergiefst man scharf getrocknetes Isorosindon mit 5 Tln. $POCl_3$, trägt etwas mehr als 1 Tl. PCl_5 ein, erwärmt 1 Stde., destilliert das meiste Oxychlorid ab und fällt mit Ä. und etwas A.; grünlich schillernde, gelbrote Nadeln oder derbe Krystalle aus wenig A. — $FeCl_3$-Doppelsalz. Gelbe, fächerförmige Nadeln aus A. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Gelbrote, zwl. Nadeln. — Rhodanid, $C_{23}H_{14}N_3ClS$. Braune Nadeln. — Beim Erhitzen mit W. auf 200—250° wird *Isorosindon* zurückerhalten; zum *Chlorrosindon* (XIV.) gelangt man dagegen durch Einw. von Alkalien oder alkalisch reagierenden Salzen, z. B. Natriumphosphat, auf die wss. Lsg. des Isorosindonchlorids. Leider vollzieht sich dieser neue Übergang von der Isorosindon- in die Rosindongruppe nur wenig glatt. Grünlich

glänzende Nädelchen aus A.; F. 264°; messingglänzende Nadeln aus Bzl.; F. 268°; ll. in Eg., Chlf.; wl. in A., Ä., Lg.; schwach basisch; Lsg. in Salzsäure gelb, in konz. Schwefelsäure violettblau, nach Wasserzusatz braun, dann gelb. — Das Isorosindon-

XIII.

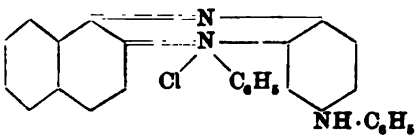


XIV.

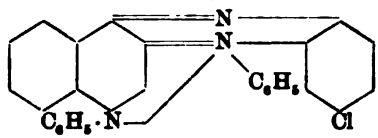


chlorid eignet sich gut zum Demonstrieren der verschiedenen Ionisierungskraft der Lösungsmittel; mit Anilin giebt das Chlorid in konz. alkoh. Lsg. unter intensiver Blauviolettfärbung der Fl. fast nur *Phenylisorosindulinchlorid* (XV.), in wss. Lsg., in welcher so stark dissociiert ist, dagegen vorwiegend die rote Base des *Chlorphenylrosindulins* (XVI.), die mit Ä. ausgeschüttelt werden kann. — Phenylrosindulinnitrat, $C_{32}H_{20}N_3 \cdot NO_3$. Bronceglänzende Prismen aus verd. A. — Das analog mit p-Toluidin dargestellte *p-Tolylisorosindulinnitrat* krystallisiert in stahlblau glänzenden Nadeln, während die freie Base, $C_{33}H_{21}N_3$, sich aus Lg. in violetten glänzenden Täfelchen vom F. 186° abscheidet, die sich in konz. Schwefelsäure oder Salzsäure mit blauer Farbe lösen. — Zur Darst. des p-Chlorphenylrosindulins (XVI.) schüttelt man die

XV.

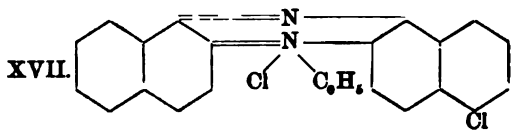


XVI.



Lsg. von 10 g Isorosindonchlorid in 1 l W. mit 5 g Anilin, extrahiert mit Ä. oder Bzl., verdampft, kocht den Rückstand mit wenig Bzl. aus und fällt fraktioniert mit Lg. Braunschwarze Blättchen aus 90%ig. A.; all. in Chlf., Bzl., schwerer in A. mit roter Farbe; unl. in W.; Lsg. in konz. SS. grün, beim Verdünnen violett. Die Verb. ist offenbar identisch mit der von KEHRMANN aus Anilin-β-naphtochinon und Chlorphenyl-o-phenylendiamin erhaltenen. — *Chlor-p-tolylrosindulinchlorid*, $C_{33}H_{20}N_3Cl$. Fast schwarze Blättchen aus A. und wenig Bzl.; F. 215—216°; die grüne Lsg. in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von W. braunrot, dann violett und scheidet schließlich ein wl. rotes Sulfat ab. — Bei der Einw. von PCl_5 auf in $POCl_3$ gel. *Naphtindon (Dinaphtoaposafranon;* LIEBIG's Ann. **256**. 249; Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2487; C. **90**. I. 996; **98**. II. 1057) entsteht *Chlorphenylnaphtazoniumchlorid* (XVII);

XVII.

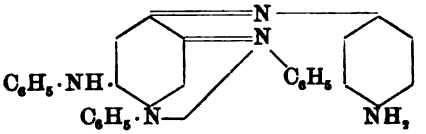


rotgelbe, grünlich schillernde, fächerförmige Nadeln; in W. und A. mit gelbroter Farbe ll.; die stark verd. Lsgg. fluoreszieren gelblich grün; Lsg. in konz. Schwefelsäure grünblau, in konz. Salzsäure gelb. — $FeCl_3$-Doppelsalz. Messingglänzende derbe Krystalle aus A. — Nitrat, $C_{26}H_{16}N_3Cl \cdot NO_3$. Grüne, glänzende, in A. ll. Blättchen. — Mit aromatischen Basen reagieren die Salze unter B. violetter bis blauer Naphtinduline. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1485—98. 28/5. [17/5.] Erlangen u. Höchst a. M.)

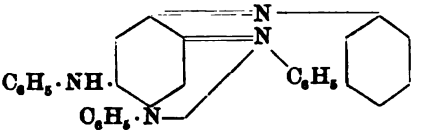
STELZNER.

Otto Fischer u. **Eduard Hepp**, *Über den Abbau der Induline der Amidoazobenzolschmelze.* Aus der Schmelze sind zwei Verbb. leicht isolierbar: Das wl. Endprod. der Rk. (WITT, THOMAS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1102; DRP. 17 340), das die Vff. auch aus Phenosafranin, Mauveïn u. Phenylmauveïn (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 368; C. **96**. I. 704) erhielten, u. ein ll. blauvioletter Farbstoff, welcher sich vorwiegend bei kurzer Dauer der Schmelze bildet (Höchster Farbwerke, DRP. 50 534; (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. Ref. 221). — Letzterer Körper besitzt die Formel $C_{30}H_{23}N_5$ und ist, wie die folgenden Spaltungen zeigen, ein *Anilidomauveïn* oder *Anilinophenylphenosafranin* (I.). Durch Entamidieren entsteht aus ihm das *Anilinophenylaposafranin* (II.), welches sich auch beim Verschmelzen von Aposafranin mit

I.

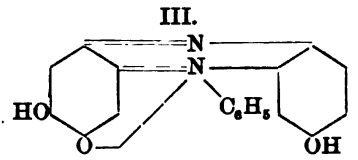


II.

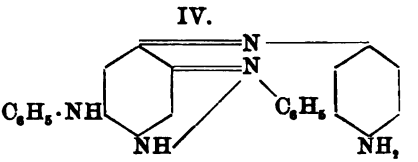


Anilin und dessen Chlorhydrat bei höherer Temperatur bildet und bei der Spaltung Anilin und *Anilinoaposafranon*, $C_{24}H_{17}ON_3$, sowie *Oxyaposafranon*, $C_{18}H_{14}O_2N_2$, und einen noch nicht näher untersuchten Körper liefert. — Durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 230—250° geht das Indulin $C_{30}H_{23}N_5$ in *Dioxyaposafranon* (*Oxysafranol*; III.; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 369) über. Durch Behandeln mit Ammoniak und Salmiak ergiebt es *Anilidophenosafranin* (IV.; Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2486;

III.

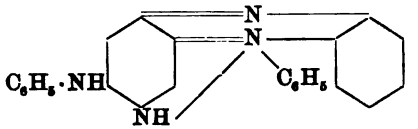


IV.

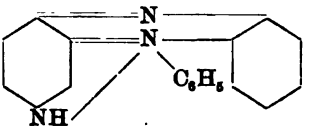


C. **98**. II. 1057); letzteres ist durch Entamidieren in *Anilinoaposafranin* (V.) überführbar, welches auch aus Aposafranin und Anilin entsteht und die Anilinogruppe in o-Stellung zur Iminogruppe enthalten muſs, da es sich bei der Oxydation des o-Aminodiphenylamins bildet. — Bei der reduzierenden Spaltung durch Zinkstaub u. Essigsäure zerfällt das Anilinoaposafranin in *Aposafranin* (VI.) und Anilin.

V.



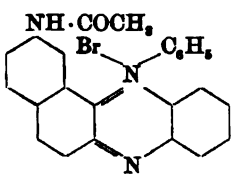
VI.



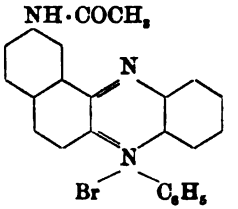
Salze des Anilinophenylphenosafranins (Aminodianilinophenylphenazoniumsalze). Chlorhydrat, durch Fällen der sd. Lsg. der Base in A.-Eg. mit konz. Salzsäure gewonnen, krystallisiert aus A. in grünschimmernden Nädelchen der Zus. $C_{30}H_{24}N_5Cl + {}^1/_2H_2O$, die bei 140° wasserfrei werden. — Bromhydrat, $C_{30}H_{24}N_5Br$ (bei 140°). Dunkelbronceglänzende, spieſsige Krystalle aus 80%ig. A.; in A. mit blauvioletter Farbe zll. — Jodhydrat, $C_{30}H_{24}N_5J$ (bei 140°). Grünschimmernde mkr. Nädelchen, die sich zu einem dunkelblauen Pulver zerreiben lassen. — Sulfat, $(C_{30}H_{23}N_5)_2H_2SO_4$, (bei 140°). Messingglänzende, flach prismatische Kryställchen aus A. — Pikrat. Kupferbronceglänzende Blättchen. — Zur Darst. des *Anilinophenosafranins* (IV.)

wurden 2 g Indulin $C_{30}H_{23}N_5$ mit 30—40 ccm alkoh. NH_3 u. 2 g Salmiak 15 Stdn. auf 130—140° erhitzt, das erhaltene Chlorid in das neutrale Sulfat übergeführt und letzteres mit alkoh. KOH zerlegt. Grünlich glänzende, Krystallfl. enthaltende Nadeln aus Bzl., die bei etwa 180° unter totaler Zers. schm.; kantharidengrüne Prismen aus Pyridin; F. 158° unter Zers.; Lsg. in konz. Schwefelsäure blauviolett, in Ä., Bzl., A. braungelb; starke Base. — Salze *(Diaminoanilinophenylphenazoniumsalze)* Chlorid, $C_{24}H_{20}N_5Cl$. Metallglänzende violette Nädelchen aus wenig A.; in W. und A. mit violettroter Farbe ll. — Pt- u. Au-Salz; wl., fast schwarze Ndd. — Neutrales Sulfat, $(C_{24}H_{20}N_5)_2SO_4$. Messingglänzende Nädelchen aus 50%ig. A.; wl. in W., abs. A.; ll. in verd. Schwefelsäure unter B. des sauren Sulfats, das aus wenig A. als dunkelblaues krystallinisches Pulver niederfällt. — Das durch Entamidieren des Anilinophenosafranins gewonnene *Anilinoaposafranin* (V.) ist bereits Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1602 beschrieben; aus A. oder Pyridin umkrystallisiert, schm. es bei 203—204°; Lsg. in konz. Schwefelsäure rotviolett, in Eg. rosa, in Ä. braungelb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1498—1503. 28/5. [17/5.] Erlangen u. Höchst a. M.) STELZNER.

F. Kehrmann und **H. Wolff**, *Über das 10. und 11. Isomere des Rosindulins.* Das im Referat auf S. 101 beschriebene *7-Acetamino-1,2-naphtochinon* liefert mit Phenyl-o-phenylendiaminchlorhydrat zwei isomere Acetylisorosinduline I. und II., und zwar in ganz überwiegender Menge das Derivat der Isoreihe. Beide Verbb. sind in Form ihrer einsäurigen Salze grün gefärbt, doch mit keinem der beiden von KEHRMANN und FILATOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2627; C. **99**. II. 913) beschriebenen, ihrer Konstitution nach noch nicht aufgeklärten Rosinduline identisch. — Zur Darst. der Verbb. I. und II. suspendiert man 5 g des Chinons in 50 ccm A., fügt einige Tropfen verd. Schwefelsäure und in konz., wss.-alkoh. Lsg. 5,2 g Phenyl-o-phenylendiaminchlorhydrat hinzu, läfst nach 24-stündigem Stehen den gröfsten Teil des A. an der Luft verdunsten, verd. mit W., filtriert und salzt mit NaBr aus. Aus dem mit wenig k. W. gewaschenen Nd. zieht man durch 200 ccm W. das *6-Acetaminophenylisonaphtophenazoniumbromid* (I) aus; schokoladefarbene, glänzende Blättchen oder Körner aus A.; in h. W. mit gelblichbraunroter Farbe ll.; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelbbraun, nach Zusatz von W. orangegelb; Dimethylamin färbt die alkoh. Lsg. violettblau, ein Zeichen, dafs das Salz der Isoreihe angehört. — Dichromat, $(C_{24}H_{18}ON_5)_2Cr_2O_7$. Schwarzbraune Kryställchen; fast unl. in W. — Löst man die Acetylverb. in konz. Schwefelsäure, fügt W. hinzu und erwärmt, bis die Lsg. gelb geworden ist, so kann man aus der neutralisierten Fl. durch NaBr das *6-Aminophenylisonaphtophenazoniumbromid* (*Bromid des Isorosindulins Nr. 10*) fällen; schwarzgrüne Prismen oder körnige, dunkelgrüne Krystalle; in W. mit gelblich grüner, in A. mit rein grüner Farbe ll.; die braunrote Lsg. in konz. Schwefelsäure wird auf Wasser-



I.



II.

zusatz goldgelb, bei sehr starkem Verdünnen oder Neutralisieren unter B. des einsäurigen Salzes gelbgrün. — Dichromat, $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$. Dunkelgrüner, in W. fast unl., krystallin. Nd. — Das *Bromid des 9-Acetaminophenylnaphtophenazoniums* (II) krystallisiert aus viel A. in dunkelbraunen, bronzeglänzenden Blättchen; mit kirschroter Farbe in W. und A. nur wl.; Lsg. in konz. Schwefelsäure schmutzig rot-

braun, nach dem Verdünnen mit W. rot; Dimethylamin färbt die alkoh. Lsg. fuchsinrot, also mit der für Phenylnaphtophenazoniumderivate charakteristischen Farbe. — Die wie bei dem Isomeren ausgeführte Verseifung ergab das *9-Aminophenylnaphtophenazoniumbromid* (*Bromid des Isorosindulins Nr. II*); fast schwarze, glänzende Prismen; in W. und A. mit blaugrüner Farbe ll.; die schmutzig fuchsinrote Lsg. in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Verdünnen mit W. orange-, dann citronengelb, beim Neutralisieren unter B. des einsäurigen Salzes grünblau. — Dichromat $(C_{22}H_{16}N_2)_2Cr_2O_7$. Dunkelgrüner, krystallinischer, in W. fast unl. Nd. — Die Konstitution der beiden neuen Isorosinduline ergiebt sich aus ihrer Darst. und der B. von Phenylisonaphtophenazonium-, bezw. Phenylnaphtophenazoniumsalzen durch Entamidieren.

Von JAUBERT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 178; C. **1900**. I. 772) ist aus dem bekannten Verh. des *Safranins* beim Diazotieren gefolgert worden, daſs das einsäurige und zweisäurige Salz dieses Farbstoffes parachinoid konstituiert seien. Dieser Schluſs ist unzutreffend; die Erscheinung erklärt sich (vgl. HANTZSCH und SCHÜMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1691; C. **99**. II. 301) durch die Thatsache, daſs nur solche Aminogruppen diazotierbar sind, die einen Säurerest additiv aufgenommen haben und dann in Form eines Salzes in der wss. Lsg. ionisiert sind. Das Verh. des Safranins zeigen auch andere Azoniumverbb., die in gar keine p-chinoide Form übergeben können; ferner hat HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. **33**. 742; C. **1900**. I. 908) nachgewiesen, daſs die chinoiden Farbstoffe der Triphenylmethanreihe auch in stark sauren wss. Lsgg. freie Aminogruppen in nicht ionisiertem Zustand enthalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1543—48. 28/5. [9/5]. Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

H. A. Guess, *Die Kleberbestandteile von Weizen und Mehl und deren Beziehung zu den brotbildenden Eigenschaften.* Vf. bestimmte an einer gröſseren Anzahl Weizen- und Mehlsorten die im *Kleber* enthaltenen Stickstoffverbb., also insbesondere das *Gliadin* und *Glutenin* neben dem Edestin, Leukosin und dem Amidin — in der Erwartung, das Verhältnis des Gliadins zum Glutenin als Maſs für die Kleberqualität aufstellen zu können. Es ergab sich, daſs die elastischen Eigenschaften des Klebers um so besser waren, je höher die Verhältniszahl — Gliadin zu Glutenin — gefunden wurde. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 263—68. Mai. [22/3.] Keewatin. Ontario.) RUFF.

Alexander Ellinger, *Die Konstitution des Ornithins und Lysins. Zugleich ein Beitrag zur Chemie der Eiweiſsfäulnis.* (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 334—48. 9/6. — C. **1900**. I. 304.) SIEGFRIED.

J. Bretland Farmer, *Beobachtungen über den Einfluſs des Trocknens von Albumin auf seine Koagulierbarkeit.* Die Keimfähigkeit von Samen wird durch Erhitzen auf 100° nicht immer völlig vernichtet. Es werden aber die Samen schnell bei hoher Temperatur getötet, wenn die Keimhülle verletzt ist. Trocknet man die Samen vor der Erhitzung sorgfältig, so widerstehen sie nach JODIN der Erhitzung besser. Der Vf. prüfte, ob Hühnereiweiſs in seiner Koagulierbarkeit ein ähnliches Verhalten zeigt. Wurde Hühnereiweiſs bei 50—55° lufttrocken gemacht und dann 13 Stunden auf 102—110° erwärmt, so verlor es nicht seine Löslichkeit in W. und koagulierte bei der nämlichen Temperatur wie eine nicht erhitzte Probe. Dagegen wurde nicht getrocknetes Eiweiſs schon durch zweistündiges Erhitzen auf 80° völlig koaguliert, also der Löslichkeit beraubt. Wenn man zu dem getrockneten Eiweiſs während des Erhitzens auf 100° kurze Zeit feuchte Luft treten läſst, tritt zwar die Koagulation nicht ein; es wird aber dadurch das Eiweiſs in ein dem Alkalialbumin nahestehendes Prod. verwandelt, welches wss. Lsgg. bildet, die bei höherer Temperatur als die ursprüngliche Substanz oder gar nicht koagulieren und nach Zusatz einer Spur Essigsäure bei 60—62° koagulieren. Es scheint, daſs die Unbeweglich-

keit des Molekularbaues in der Trockenheit ebensowohl für das tote Hühnereiweifs wie für das lebende Protoplasma gilt und im Zusammenhang steht mit dem Ausbleiben von Rkk., z. B. zwischen Phosphor und Sauerstoff, in Abwesenheit von W. (Proc. Royal Soc. London **66**. 329—33. [4/4.*].) BODLÄNDER.

Physiologische Chemie.

C. F. Cross, E. J. Bevan und **J. S. Remington**, *Die Furfuroide der Pflanzengewebe.* Die Arbeit beschäftigt sich mit der Assimilation der *„Furfuroide"* durch Pflanzenfaser, sowie mit den Veränderungen, welche Gewebefurfuroide bei sechsmonatlicher Lagerung in einem Silo unterliegen. — Zu der ersten Versuchsreihe diente ein mit 1%iger Schwefelsäure bei 3 Atm. Dampfdruck aus erschöpftem Mais bereitetes Extrakt, welches mit Gelatine und Brot zurechtgemacht und mit Rüben und Kohl zusammen an Kaninchen verfüttert wurde. Dabei ergab sich, dafs Pentosen oder andere Furfurol liefernde Bestandteile im Harn nicht ausgeschieden wurden, und dafs auch der Kot sehr wenig davon enthielt, woraus deutlich hervorgeht, dafs die hydrolysierten Furfuroide nahezu vollständig assimiliert und verdaut wurden. Bei diesem so verschiedenen Verhalten der Furfuroide von dem der *Pentosen* nehmen Vff. wieder die Gelegenheit war, darauf hinzuweisen, dafs die Konstitution dieser Prodd. eine offene Frage ist u. dieselben auf keinen Fall als Pentosen oder Pentosane bezeichnet werden dürfen.

Zu ähnlichen Resultaten führte die zweite an Gerste ausgeführte Versuchsreihe. Sie ergab eine beträchtliche Abnahme der Furfuroide durch Lagern der Pflanzen im Silo u. zugleich eine Umwandlung der in Alkali unl. Gewebefurfuroide in ll. Formen. (J. Soc. Chem. Ind. **10**. 307—10. April. [2/4.] London.) RUFF.

Justus Andersson, *Zur Kenntnis der Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen.* Nach dem Verf. von SCHULZE liefs sich Rohrzucker darstellen aus den den Rhizomen von Aspidium Filix mas Sw., Aspidium spinulosum Sw. und Asplenium Filix femina L. in reichlichen Mengen, aus den Rhizomen von Aspidium angulare Kitt, Struthiopteris germanica Wild, Pteris aquilina L. und Polypodium vulgare L. in geringen Mengen, während in Rhizomen von Aspidium marginale Sw. kein Rohrzucker nachweisbar war. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 423—28. 9/6. [7/5.] Christiania Pharm. Inst. d. Univ.) SIEGFRIED.

Eugène Charabot, *Untersuchungen über die Wanderungen und Metamorphosen der Terpenverbindungen in der Pfefferminze.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 466—74. 5/6. — C. **1900**. I. 728.) HESSE.

Eugène Charabot, *Einfluſs einer wirksamen Vegetation auf die Bildung von Thujon und Thujol.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 474—81. 5/6. — C. **1900**. I. 1025.) HESSE.

Em. Bourquelot und **J. Laurent**, *Über die Zusammensetzung des Albumins der Sankt-Ignatiusbohne und der Nux vomica.* Die Samen von Strychnos Ignatii Bergino und Strychnos nux vomica L. bestehen fast ganz aus Albumin, dessen Aussehen an das Albumin der Leguminosen erinnert, welche von BOURQUELOT und HERISSEY (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 228. 391; C. **99**. II. 482. 587; C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 731; C. **1900**. I. 822) untersucht wurden. Im trockenen Zustande sind die Samen sehr hart, sie weichen aber in W. genügend auf, dafs sie sich mechanisch behandeln lassen. Aus der eingehenden Unters. des Albumins dieser Samen ergiebt sich, dafs in denselben dieselben Kohlehydrate, wie in den Leguminosesamen enthalten sind, d. h. ein Mannogalaktan oder vielmehr ein Gemisch von

Mannan und Galaktan. Man kann mit diesen Samen sehr leicht gröfsere Mengen krystallisierter *Galaktose* darstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1411—13. [21/5.*].) HESSE.

U. Suzuki: *Ein Beitrag zur Kenntnis des Arginins.* Die Proteïde, welche aus den Samen von Cryptomeria japonica, Pinus Thunbergii und Gingko biloba dargestellt werden, entwickeln bei der Einwirkung von Säuren reichlich organische Basen, von denen hauptsächlich Arginin zu nennen ist. Diese Rk. tritt sogar schon bei Einwirkung verd. Säuren ein. Die etiolierten Schöfslinge von Cryptomeria und Pinus enthalten reichlich organische Basen, besonders Arginin, während die Schöfslinge von Gingko nur geringe Mengen davon aufweisen. Die chemische Natur der aus den Schöfslingen gewonnenen Proteïde ist wahrscheinlich die nämliche wie die der aus den Samen hergestellten, insofern beide die nämlichen Zersetzungsprodukte geben. (Bulletin of the College of Agriculture **4**. 1—23. Februar. Komaba Tokio. Imp. University.) HAEFCKE.

U. Suzuki, *Über die Bildung von Arginin in den Coniferen.* Arginin entsteht in den Coniferen nicht nur durch Zers. der Proteïde, sondern es kann auch synthetisch gebildet werden aus den den Pflanzen dargebotenen Ammoniumsalzen und Nitraten. Pflanzen, welche nicht zu den Coniferen gehören, produzieren kein Arginin durch Assimilation der Ammoniumsalze, vielmehr ist Asparagin das einzige Produkt. Die synthetische B. von Arginin vollzieht sich in vollem und diffusem Tageslicht; ob dies auch im Dunkeln der Fall ist, ist noch nicht erwiesen. Arginin häuft sich in grofser Menge in den Keimlingen der Coniferen im Dunkeln und im vollen Tageslicht während des ersten Stadiums der Keimung, vermindert sich aber bald beim weiteren Einwirken des Lichtes und nimmt allmählich wieder zu beim weiteren Aufenthalt im Dunkeln. Seine Umwandlung in Proteïde unter dem Einfluſs des Lichtes kann beschleunigt werden durch Hinzufügung von mineralischen Nährstoffen. Obwohl der gröfsere Teil des Arginins in den Keimlingen der Coniferen entsteht durch die hydrolytische Zers. der Reserveproteïde, so muſs doch ein Teil desselben durch die Umbildung anderer Amidoverbb. entstehen, d. h., es ist nicht nur ein primäres, sondern auch ein sekundäres oder vorübergehendes Prod. Arginin wird wahrscheinlich verbraucht zur Regeneration der Proteïde, aber seine Beziehungen zu anderen Amidoverbindungen bedürfen noch weiterer Erklärung. (Bulletin of the College of Agriculture **4**. 25—67. Februar. Komaba Tokio. Imp. University.) HAEFCKE.

U. Suzuki, *Können Strontium und Barium Calcium in den Phanerogamen ersetzen?* Die vom Vf. angestellten Verss. ergaben, daſs Strontium und Barium das Calcium in den Phanerogamen nie ersetzen können. Sie sind stark giftig; bis zu einem gewissen Grade kann die giftige Wirkung durch Zugabe von Kalksalzen herabgesetzt werden. HASELHOFF's Ansicht, daſs das Strontium das Calcium ersetzen kann, ist nicht richtig. Vf.'s Beobachtungen decken sich am besten mit denen von LOEW, nach welchen Calcium in dem Nukleus- u. den Chlorophyllkörpern enthalten ist. (Bulletin of the College of Agriculture **4**. 69—79. Februar. Komaba Tokio. Imp. University.) HAEFCKE.

C. Zay, *Chemisches Studium der schwarzen Malve (Althea rosea).* Mit k. W. digeriert liefern die roten Blüten eine rotviolette Lsg., welche, auf dem Wasserbade verdunstet, das im Handel als *Vegetalin* bekannte Extrakt liefert. Die alkoh. Lsg. ist schöner gefärbt und beständiger als die wss. Die Fll., welche man durch bloſse Digestion der Blüten in k. W. erhält, sind ll. in A., weniger in Amylalkohol und unl. in Ä. — Die trockenen Extrakte, welche man bei der Verdampfung der wss. Auszüge erhält, sind braunrot gefärbt, so daſs sie schwarz erscheinen, und hygroskopisch. Sie pulverisieren schlecht und sind von einem in sd. Ä. wl. Harz verunreinigt. Die

direkte Analyse der Blüten ergab: 13,15 W.; 2,29 Rohfett; 14,33 Rohfaser; 6,56 Proteïnsubstanz; 4,68 stickstoffhaltige proteïnfreie Substanz; 49,71 stickstofffreie Substanz; 9,28 Asche. Die Asche enthält: 11,04 SiO_2; 3,24 phosphorsaures Eisen- und Aluminiumoxyd; 14,30 CaO; 6,15 MgO; 28,44 K_2O; 4,75 Na_2O; 17,63 CO_2; 7,24 P_2O_5; 5,64 SO_3; 1,03 Cl. Aus dem äth. Auszug der Blüten erhielt Vf. eine von SS. nicht angreifbare Substanz, welche den Verbb. aus der Gruppe der Cholesterine sehr ähnlich scheint. Der in der Wärme erhaltene äth. Auszug bildet eine schöne, goldgelbe Fl. von säuerlicher Rk., die, von Ä. befreit, einen gelbbraunen, schwach riechenden Rückstand hinterläßt. Beim Behandeln mit abs. A. scheiden sich blaßgelbe Flocken aus, welche durch wiederholte Behandlung mit h. A. und danach mit warmem NaOH oder KOH gereinigt werden. Man dampft zur Trockne, löst in W., schüttelt mit Ä. aus, destilliert Ä. ab und nimmt mit A. auf. Bei wiederholter Behandlung erhält man schließlich silberglänzende, leichte Blättchen vom F. 63,5—64°; ll. in Ä., Bzn., Chlf. und w. A.; mit Schwefelsäure färbt sich die Substanz nicht rot. (Landw. Ver.-Stat. **54**. 141—45. Turin. Agrikult.-chem. Stat.) HAEFCKE.

Richard Kissling, *Beiträge zur Chemie des Tabaks. Die fraktionierte Extraktion und der Harzgehalt des Tabaks.* (Vgl. Chem.-Ztg. **22**. 1; C. **98**. I. 349 und Chem.-Ztg. **23**. 2; C. **99**. I. 393.) Trotz des großen Einflusses, den die Harze des Tabaks zweifellos auf seine Güte ausüben, hat man bisher sich weder mit der quantitativen Ermittelung des Gehaltes an diesen Stoffen, noch mit ihrer chemischen Unters. irgend wie eingehender beschäftigt. Vf. will diese Lücke ausfüllen. Er hat 16 wichtigere Tabaksorten fraktioniert extrahiert, u. zwar je 10 Stunden mit PAe. Kp. 35—55°, mit Ä., schließlich mit 99%igem A. Der zerschnittene Tabak wurde erst 5 Tage bei gewöhnlicher Temperatur in einem Schwefelsäureexsikkator vorgetrocknet, dann fein gepulvert und in Papierhülsen extrahiert. In einem Teil des Pulvers wurde das W. durch Trocknen im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz bestimmt.

Im PAe.-Auszuge wurde nach Zusatz einer bestimmten Menge KOH das Nikotin abdestilliert, dann eine dem KOH äquivalente Menge Kieselfluorwasserstoffsäure zugesetzt und zur Abtreibung flüchtiger organischer SS. mit Wasserdämpfen destilliert, der Rückstand eingedampft, Wachs und Harz von Kieselfluorkalium getrennt. Die alkoh. Lsg. wurde zur Abscheidung des Wachses auf 0° abgekühlt, letzteres unter Benutzung abgekühltem A. zum Nachwaschen abfiltriert und auf einem Uhrglase bei 100° getrocknet. Aus der alkoh. Lsg. wurde der A. abdestilliert, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen. Ebenso wurde der äth. Auszug verarbeitet.

Der alkoh. Auszug wurde erst mehrfach mit W. behandelt, im wasserunl. Teil das Harz vom Kieselfluorkalium geschieden. Die Nikotinbestimmung war hier wegen der Anwesenheit von NH_3 umständlicher. Zweckmäßig sättigt man das Destillat ganz schwach mit Schwefelsäure, verdampft in mäßiger Wärme bis fast zur Trockne, verreibt den Salzrückstand unter Abkühlung mit einer Mischung gleicher Teile Bimsstein- und CaO-Pulver, extrahiert die trockene M. mit Ä., verdampft diesen u. titriert das rückständige NH_3-freie Nikotin nach Zusatz von W. entweder direkt oder nach Destillation mit Wasserdämpfen.

Der Wachsgehalt schwankt nur innerhalb kleiner Grenzen. Verhältnismäßig viel Wachs, 0,325—0,392%, haben Carmen, Maryland, Havana und Virginia, einen mittleren, 0,267—0,296%, besitzen Brasil, Java u. Neu-Guinea, während der Wachsgehalt der übrigen Sorten innerhalb der relativ engen Grenzen, 0,213—0,247%, liegt. Großen Schwankungen ist wie bekannt der Nikotingehalt unterworfen. Einen geringen Nikotingehalt, 0,39—1,37%, haben Maryland, Java, Kamerun und Holländer (fermentiert), einen mittleren Nikotingehalt, 1,89—2,91%, besitzen Carmen, Seedleaf, Domingo, Mexiko, Havana, Brasil, Ungar, Holländer (unfermentiert), einen hohen

Nikotingehalt, 3,26—5,45%, haben Virginia, Kentucky, Sumatra und Neu-Guinea.

Von einem Parallelismus zwischen Nikotin- und Harzgehalt scheint im allgemeinen keine Rede zu sein. Das Nikotin ist vermutlich im Tabak an verschiedene Harzsäuren gebunden, welche sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in den bekannten Lösungsmitteln unterscheiden. Das in PAe. l. Harz nimmt freiwillig Sauerstoff auf und bildet Harzsäuren, unl. in PAe., l. in Ä. Bei fortschreitender Oxydation entstehen dann Harzsäuren auch unl. in Ä., noch l. in A. Schliefslich werden Oxydationsprodd. gebildet unl. in allen drei Lösungsmitteln, aber l. in Alkalien. Vf. ist mit weiteren Unterss. über die Harze und organischen Säuren beschäftigt. (Chem.-Ztg. **24**. 499—500. 13/6.) WOY.

John Golding, *Zucker als ein Mittel für das Wachstum von Pflanzen* (s. auch J. Soc. Chem. Ind. **18**. 564; C. **99**. II. 489). Weitere Verss. bestätigten von neuem die in der zitierten Abhandlung mitgeteilten Resultate. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 324—25. April. [28/3.] Nottingham.) RUFF.

Ed. Griffon, *Die Assimilation des Chlorophylls bei den Zimmerpflanzen.* Im halbdunkeln Zimmer haben die Zimmerpflanzen nicht die Fähigkeit, Kohlensäure zu reduzieren. Hingegen ist bei mäfsiger Helligkeit die Assimilation durch das Chlorophyll nicht völlig aufgehoben, sondern nur beschränkt. Der Grad der Helligkeit, der zur Assimilation erforderlich ist, ist bei verschiedenen Pflanzenarten verschieden. Die Thatsache, dafs trotzdem viele Pflanzen lange Zeit im halbdunkeln Zimmer existieren können, ist durch die geringe Intensität des Gaswechsels der betreffenden Pflanzen begründet, wodurch die Reservestoffe nur langsam verbraucht werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1337—40. [14/5.] Fontainebleau. Lab. f. Pflanzenbiologie. Dir. M. GASTON BONNIER.) SIEGFRIED.

L. Lapicque und **H. Gilardoni**, *Über den Eisengehalt des Pferdehämoglobins.* Der Eisengehalt des Pferdehämoglobins wird einerseits zu 0,45—0,47%, andererseits zu 0,335% angegeben. Vff. haben das Pferdehämoglobin nach zwei Verff. dargestellt, nach einem schnellen Verf., welches ungefähr dasjenige von JACQUET ist, und nach einem langsamen Verf. von HOPPE-SEYLER. Es wurde bei dem nach dem schnellen Verf. dargestellten Prod. ein Gehalt von 0,29—0,30% Fe im Hämoglobin ermittelt. Dieser Wert scheint der Gehalt des Hämoglobins, wie es im Blute vorkommt, zu sein. Das bei dem zweiten Verf. erhaltene Prod., welches bei der Analyse zwischen 0,33—0,34% Fe ergab, scheint bereits verändert zu sein. Der Unterschied der beiden Prodd. ist nicht durch Krystallw. bedingt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1333 bis 1335. [14/5.*] Sorbonne. Physiol. Lab.) HESSE.

Em. Formánek, *Über die Einwirkung von Chloroform und Chloralhydrat auf den Blutfarbstoff.* HORBACZEWSKI hat beobachtet, dafs der Blutfarbstoff von Chlf. gefällt wird. Der Nd., der durch Schütteln einer auf 50—55° erwärmten Blutlsg. mit Chlf. erhalten wird, besteht aus Oxyhämoglobin u. Eiweifs. Eiereiweifs wird bei 50—55° bei saurer Rk. ziemlich gut, bei neutraler Rk. sehr rasch, bei alkal. Rk. nicht gefällt. Die Fällbarkeit des Blutfarbstoffes durch Chlf. kann zum Nachweis desselben, z. B. im Harne dienen. Man schüttelt den Harn mit Chlf., setzt, um das Absetzen des Blutfarbstoffes zu beschleunigen etwas Calciumchlorid und Natriumphosphat hinzu, filtriert den Nd., wäscht ihn einige Male mit W. und l. ihn zur spektroskopischen Unters. in Natriumcarbonatlsg. Ebenso wie Chlf. fällt Chloralhydrat Blutfarbstoff. Eiereiweifs wird von Chlf. bei saurer Rk. nicht, bei neutraler Rk. sehr wenig, bei alkal. R. sehr stark gefällt. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 416—22. 9/6. [23/4.] Prag. Inst. f. angew. med. Chem. d. böhm. Univ.) SIEGFRIED.

Fr. Pröscher, *Über Acetophenonazobilirubin.* Die Diazoreaktion von EHRLICH beruht bekanntlich auf der Einw. von Diazobenzolsulfochlorid auf Bilirubin. Die auf Bilirubin zu prüfende Fl. wird mit $^1/_2$ Volum A. vermischt, stark angesäuert und mit der EHRLICH'schen Diazolsg. versetzt. Bei Ggw. von Bilirubin färbt sich die Fl. blau. Beim Ausschütteln mit Chlf. geht das Azobilirubin mit blauer oder blauvioletter Farbe in das Chlf. über. Mit Hilfe dieser Rk. ist das Bilirubin noch in einer Verdünnung von 1 : 60000 nachweisbar. Zur Darst. eines Azobilirubins wurde folgendermaßen verfahren: Die Lsg. von Bilirubin in Chlf. wird so weit mit A. verd., als noch das Bilirubin in Lsg. bleibt, und stark mit Salzsäure angesäuert. Hierzu wird eine alkoh. Lsg. von Diazoacetophenon, aus Amidoacetophenon, Salzsäure und Natriumnitrit hergestellt, gegeben. Die Mischung wird in stark mit Salzsäure angesäuertes W. gegossen, das ausgeschiedene Chlf. wird getrennt und mit W. chlorfrei gewaschen. Hierbei schlägt die blaue Farbe des Azobilirubins in Rot um. Nach dem Verdampfen des Chlf. bleiben mkr. prismenförmige Nädelchen zurück, die im auffallenden Lichte einen fuchsinähnlichen Glanz haben, im durchfallenden schwarz sind. Die Analyse bestätigte die Formel: $C_{44}H_{38}N_4O_4$.

Das Acetophenonazobilirubin ist ll. in Chlf., A., Amylalkohol, Dimethylanilin, Dichlorhydrin, konz. Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, verd. Kalilauge, Ammoniak, swl. in Ä., Schwefelkohlenstoff, W., unl. in konz. Kalilauge. Die neutrale Lsg. ist rot, die alkal. grün, die ammoniakalische violettrot, die salzsaure und schwefelsaure blau gefärbt. Die Lsgg. des Acetophenoazobilirubins verändern ihre Farbe selbst bei tagelangem Stehen fast gar nicht.

J. Formánek hat das spektroskopische Verhalten des *Acetophenoazobilirubins* in verschiedenen Lsgg. ermittelt und teilt die Dunkelheitsmaxima der Absorptionsstreifen in Wellenlängen, sowie die Änderungen, welche die Farbstoffls. nach Zusatz von Reagenzien erleidet, mit. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 411—15. 9/6. [15/4.] Frankfurt a. M. Inst. f. exper. Therapie.) SIEGFRIED.

Fr. H. Schulz und **Fritz Ditthorn**, *Galaktosamin, ein neuer Amidozucker, als Spaltungsprodukt des Glykoproteïds der Eiweifsdrüse des Frosches.* Die Eiweifsdrüsen von Rana temporaria wurden drei Stunden mit 3%ig. Schwefelsäure oder 3%ig. Salzsäure gekocht, die Lsg. mit Natronlauge neutralisiert, filtriert und mit Benzoylchlorid und Natronlauge benzoyliert. Die ausgeschiedene M. wurde nach Waschen mit Natronlauge in A. gelöst und nach Zusatz von Salzsäure gekocht, in viel W. eingetragen, mit Natronlauge bis zur schwach sauren Rk. versetzt und eingeengt, filtriert, wieder eingeengt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in A. gel., die Lsg. verdampft und der Rückstand wieder mit A. ausgezogen. Der nach Verdampfen der alkoh. Lsg. erhaltene Sirup wurde in W. gel., die Lsg. mit Tierkohle entfärbt und mit Ä. zur Entfernung der letzten Reste Benzoësäure geschüttelt. Aus der wss. Lsg. schieden sich beim Einengen millimeterlange Nadeln aus, die sich nicht völlig rein gewinnen ließen. Der analysierte Krystallbrei war reich an Stickstoff (6,3—8,3%). Diese stickstoffhaltige reduzierende Substanz ist verschieden von dem Glykosamin. Da Vff. aus Eiweifsdrüsen vom Frosch durch Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure erhielten, sprechen sie die Substanz als Galaktosamin an. Durch Hefe konnte keine Gärung erzielt werden. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 372—85. 9/6. [25/3.] Jena. Physiol. Inst. Chem. Abtlg.) SIEGFRIED.

G. Wetzel, *Die organischen Substanzen der Schalen von Mytilus und Pinna.* Als Ausgangsmaterial dienten die Schalen von der Miesmuschel, Mytilus edulis galloprovincialis des Mittelmeers, und die Schalen der roten Steckmuschel, Pinna nobilis. Das aus diesen dargestellte Conchiolin war stets schwefelhaltig. Bei der Zers. von Conchiolin aus den Schalen von Mytilus mit Salzsäure wurden Tyrosin,

Leucin u. Glykokoll erhalten, ferner durch Phosphorwolframsäure fällbare Basen. — Der Farbstoff der roten Pinnaschalen ist nach der Entkalkung mit S., mit A., Ä., Chlf. oder Olivenöl ausziehbar. Er ist unl. in W. Nach seiner Löslichkeit gehört er zu den Lipochromen. Unter den schwarzen Farbstoffen der Mytilusschalen findet sich einer von saurem Charakter; derselbe wird als Melaninsäure bezeichnet. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 386—410. 9/6. [7/4.] Breslau. Physiologisches Inst.) SIEGFRIED.

Bellocq, *Das normale Eiweifs des Harns.* Vf. stellt die Behauptung auf, dafs der normale Harn, ebenso wie jede vom Organismus ausgeschiedene Fl., Eiweifs enthält, und sucht in vorliegender Abhandlung die Normalität des Harns nachzuweisen, um eine Verwechselung des „norm. Eiweifses" mit demjenigen zu verhindern, welches seinem Ursprunge nach von ihm ganz verschieden sein kann. Die Behauptung, dafs der normale Harn klar ist, gründet sich auf eine relative Schätzung und trifft nicht für alle Fälle zu; kühlt man z. B. den normalen Harn ab, so erscheint er mehr oder weniger opaleszierend. Wenn man das Vol. Harn von 24 Stdn. einer mäfsigen Wärme aussetzt, so geht die gleichmäfsige Opaleszenz verloren, und es erscheinen Wölkchen, die sich in der jetzt klaren Fl. bewegen; die Erscheinung tritt deutlich bei 30° oder 40° ein. — Wenn man einen klaren, als völlig normal geltenden Harn in Mengen von 50 ccm mit 7 ccm einer gesättigten Lsg. von Citronensäure und 3 ccm einer nach TANRET bereiteten Jodquecksilberlsg. versetzt, so erscheint die Mischung klar. Dafs dies aber nur Täuschung ist, lehrt folgender Vers. Wenn man einen Trichter mit kapillarem Ausflufs in die Eprouvette eintaucht, indem man sie so neigt, dafs das unterste Ende des Tropftrichters die Seitenwand berührt und sich mit der Fl. anfüllt, so erhält man zwei Wasserflächen, die ein voneinander verschiedenes Aussehen besitzen, indem die obere klar, die untere trübe erscheint. Die Trübung schreibt Vf. dem „normalen Eiweifs" im Harn zu. — Man kann die Gegenwart des letzteren auch dadurch kenntlich machen, dafs man $^1/_2$ l Harn mit einem sehr geringen Überschufs von alkoholischer Kalilauge (die carbonatfrei ist) behandelt; sobald der entstandene Nd. sich abgesetzt hat, läfst man Krystalle von Citronensäure (20 g) nach und nach langsam in die Fl. fallen; diese machen allmählich ebenfalls die Ggw. des normalen Eiweifses durch Trübung der Fl. sichtbar. Vf. hat diese Rk., die er als „Citronensäure-Kontaktreaktion" bezeichnet, bereits 14 Jahre lang mit Erfolg ausgeführt. Wenn man dem innerhalb 24 Stdn. gesammelten Harnvol. 0,5 g MnO_2 zufügt und 12 Stdn. absitzen läfst, so erhält man eine Fl., die die Citronensäurerk. nicht mehr liefert. (J. Pharm. Chim. [6] **11**. 478—82. 15/5. [1/2.] Pau.) PROSKAUER.

E. Salkowski, *Über die Bestimmung der Oxalsäure und das Vorkommen von Oxalursäure im Harn.* Die Methode von NEUBAUER, welche auf der Ausfällung der Oxalsäure als Calciumoxalat in essigsaurer Lsg. beruht, ist nicht zuverlässig. Vf. extrahiert zunächst die Oxalsäure aus dem Harne und verfährt folgendermafsen: 500 ccm Harn werden auf ca. $^1/_2$ Volum eingedampft, mit 20 ccm Salzsäure 1,12 D. angesäuert u. dreimal mit je 200 ccm eines Gemisches von 9—10 Volumen Ä. und 1 Volum A. extrahiert. Das Extrakt wird eingeengt und der Ä. und A. unter Zusatz von W. völlig verdampft. Die filtrierte wss. Lsg. wird mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht u. mit Chlorcalcium u. Essigsäure versetzt. In ähnlicher Weise geschieht die Bestimmung der Oxalsäure in Organen.

Die Oxalursäure läfst sich bestimmen, indem der von Oxalsäure befreite Harn mit Salzsäure eingedampft und die gebildete Oxalsäure ermittelt wird. Vf. findet, dafs bei lang andauerndem Eindampfen des Harns der gröfsere Teil der Oxalsäure in eine nicht mehr durch Äther ausziehbare Form übergeht, aus welcher sich durch Erhitzen mit Salzsäure Oxalsäure abspalten läfst. Diese Form ist jedenfalls Oxalur-

säure. Dies ist bei Bestimmung der Oxalsäure, bezw. Oxalursäure zu berücksichtigen. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 437—60. 9/6. [31/5.] Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.) SIEGFRIED.

A. Ŝtard, *Untersuchung über die Hydrolyse des fibrillären Bindegewebes.* Bei der Zers. mit 20%iger Schwefelsäure liefert das fibrilläre Bindegewebe vom Ligamentum nuchae des Rindes keine wesentlichen Mengen von Leucin aber Prodd., die auf das Vorhandensein eines Aminosaccharids schließen lassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1263—66. [7/5.].) SIEGFRIED.

L. Hugounenq, *Zusammensetzung der Asche des menschlichen Fötus während der fünf letzten Monate der Schwangerschaft.* In der Mitte der Schwangerschaft ist der Fötus sehr reich an Chlornatrium. Diese Anreicherung an Chlornatrium hält bis zum 6.—7. Monat an und wird dann geringer. Der Gehalt an Phosphorsäure ist während dieser Zeit konstant, während der an Kalk gegen Ende der Schwangerschaft ansteigt. Im übrigen wird die Zus. der Asche des Fötus zu verschiedenen Zeiten während der letzten fünf Monate der Schwangerschaft sehr konstant gefunden. Der Aschegehalt überhaupt nimmt gegen Ende der Schwangerschaft wesentlich zu. — Die Anreicherung von Chlornatrium und Kalk entspricht der B. des Blutes und der Knochen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1422—24. [21/5.*].) SIEGFRIED.

C. Delezenne, *Wirkungsweise der antileukocytären Sera auf die Koagulation des Blutes.* Vf. hat früher gezeigt, daß antileukocytäre Sera in geringen Mengen in die Blutbahn gebracht, die Fähigkeit des Blutes, zu koagulieren, aufheben. Das Blut, welches wenige Minuten nach Injektion von antileukocytärem Serum der Ader entnommen ist, bleibt nicht nur mehrere Tage ungeronnen, sondern hindert auch die Gerinnung, wenn es zu anderem normalen Blute gesetzt wird. Es wird also durch die Injektion des leukocytären Serums eine Substanz gebildet, welche gerinnungshemmend wirkt. Die Wirkung des antileukocytären Serums kommt nicht zu stande, wenn vorher die Leber der Versuchstiere exstirpiert ist. Im Gegenteil, beim Fehlen der Leber wirkt das antileukocytäre Serum gerinnungsbeschleunigend. — Die Wirkungsweise der antileukocytären Sera ist also die gleiche wie die der Peptone. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1488—90. [28/5.].) SIEGFRIED.

E. Salkowski, *Über Entstehung und Ausscheidung der Oxalsäure.* Vf. stellte fest, daß bei Vermehrung des Eiweißgehalts der Nahrung, ganz entgegengesetzt der Voraussetzung, die Oxalsäureausscheidung nicht zugenommen, sondern sowohl absolut, als auch namentlich relativ im Verhältnis zum N des Harns abgenommen hatte, letzteres sogar sehr stark. Das Eiweiß, aus dem das zu den Verss. verwendete Casein ja zum größten Teil besteht, kann nicht die Quelle der Oxalsäure sein. Im Einklang dazu stand auch das Ergebnis verschiedener Verss., welche darüber angestellt wurden, ob vielleicht durch Vorgänge, welche man als regelmäßig im Körper ablaufend ansehen muß, Oxalsäure aus Eiweiß abgespalten wird, nämlich durch die Trypsinverdauung und die bakteritische Eiweißzers. Zu dieser Mutmaßung veranlaßte den Vf. das häufige, vielleicht konstante Vorkommen von Calciumoxalat in Darmentleerungen. Bei den nach dieser Richtung hin angestellten Unterss. wurde Oxalsäure als Prod. nicht ermittelt. Konstant fand sich in drei Fällen diese S. in der Rindergalle in nicht geringer Menge vor. Die Quelle der Oxalsäure im Stoffwechsel ist die Harnsäure, aus der jene sich durch Oxydation bildet.

Nach dem bisher vorliegenden Material über den Ort der Entstehung der Oxalsäure oder vielleicht der Oxalursäure lag es nahe, denselben in die Leber zu verlegen. Kalbsleber zerstört nach JACOBY Harnsäure nicht. Vf. konstatierte für 1 kg Kalbsleber den Gehalt an Oxalsäure zu 10,66, resp. 8,73 mg, für 1 kg Rinderleber zu 12 mg, und in Hundeleber wurde eine quantitativ nicht mehr bestimmbare Menge

von Calciumoxalat gefunden. Man sollte umgekehrt meinen, dafs die Hundeleber, welche Harnsäure zu oxydieren vermag, sehr viel mehr Oxalsäure enthalten müfste, als die Kalbsleber, welcher diese Fähigkeit abgeht. In Wirklichkeit scheint es sich gerade entgegengesetzt zu verhalten.

In 10 g Fleischextrakt wurde jedesmal leicht Oxalsäure nachgewiesen; unter der Annahme, dafs 1 g Fleischextrakt 30 g Fleisch entspricht, so würde 1 kg Rindfleisch 8,33 mg Oxalsäure enthalten. Noch weniger fand sich im Hundefleisch, nämlich pro 1 kg 4 mg Oxalsäure.

Hält man es für erwiesen, dafs die Oxalsäure ebenso wie die Harnsäure aus dem Nuklein, bezw. Nukleoalbumin stammt, so mufs man auch annehmen, dafs ihre Menge im Harn eine individuelle Gröfse ist. Schliefslich erörtert Vf. die Frage nach dem Bestehen einer alimentären Oxalurie. (Berl. klin. Wchschr. **37**. 434—37. Pathol. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

F. Berlioz, *Versuche über den Einfluſs des Saccharins auf die Verdauung.* Zusatz von Saccharin zu Pankreas- oder Pepsinflüssigkeit stört dessen verdauende Wirkung kaum merklich und jedenfalls weit weniger, als Zusatz der äquivalenten Menge Zucker. (Chem.-Ztg. **24**. 416—17. 16/5.) BODLÄNDER.

E. Schütz und **Huppert**, *Über einige quantitative Verhältnisse bei der Pepsinverdauung.* Aufgabe war, die Geschwindigkeit zu bestimmen, mit welcher bei der Pepsinverdauung die einzelnen Verdauungsprodd. unter verschiedenen Bedingungen entstehen. Die B. der sekundären Albumose nimmt bei Temperaturen zwischen 33 und 55° stetig zu. Ebenso wächst die Menge des verdauten Albumins mit der Temperatur, die der Acidalbumins wächst bis 40° und sinkt dann ab. Die Menge der sekundären Albumose nimmt bei Steigerungen der Säurekonzentration von 0,1 auf 0,2% zu, bleibt bei 0,3% konstant und vermindert sich mit 0,5%. Bis zu 0,2% Salzsäure entsprechen die Mengen der sekundären Albumose den Quadratwurzeln aus den Säurekonzentrationen. Bei höheren Säurekonzentrationen sind die Mengen der sekundären Albumosen um bestimmte Gröfsen kleiner, und zwar verhalten sich diese Gröfsen zu einander wie die um 0,2 verminderten in Zehntelprozenten ausgedrückten Konzentrationen.

Die zu der Verdauung verwendeten Albuminmengen sind mafsgebend für die Mengen der Verdauungsprodd., indem die Mengen des verdauten Albumins, des Acidalbumins und der sekundären Albumose in demselben Verhältnis wie die verwendeten Albuminmengen stehen. Bis zu 16stündiger Versuchsdauer verhalten sich die Mengen der sekundären Albumose annähernd wie die Quadratwurzeln aus den Zeiten, während die Summe von Acidalbumin und primärer Albumose konstant ist. Die Mengen der sekundären Albumose verhalten sich ferner wie die Quadratwurzeln aus den verwendeten Pepsinmengen, jedoch nur, solange noch Acidalbumin vorhanden ist. Bei gleichbleibendem Prozentgehalte an Salzsäure begünstigt das Volum der Verdauungsfl. die Verdauung, indem die Mengen der gebildeten sekundären Albumose mit dem Volum der Fl. wachsen.

Sekundäre Albumose bildet sich nur aus Acidalbumin, nicht direkt aus Albumin. Bei der Pepsinverdauung wird also im Sinne MEISSNER's das Albumin zunächst durch die Salzsäure in Acidalbumin übergeführt, aus dem durch das Pepsin die Albumosen entstehen. Auch die primären Albumosen entstehen aus dem zunächst gebildeten Acidalbumin, denn Vf. konnte aus Acidalbumin primäre Albumose durch Pepsinwirkung erhalten. Gegen die entgegengesetzte Annahme von ZUNZ (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 161; C. **99**. II. 562), dafs die primäre Albumose gleichzeitig mit dem Acidalbumin entsteht, ist geltend zu machen, dafs aus einem Fehlen von Acidalbumin bei Ggw. von primärer Albumose nicht auf eine direkte B. der letzteren aus dem

Eiweifs zu schliefsen ist, da es vorkommt, dafs das gebildete Acidalbumin ganz in Albumose verwandelt wird. Ferner entstehen bei Einw. von 0,2%iger Salzsäure auf Albumin nicht gleiche Mengen von Acidalbumin und primärer Albumose.

Zur Bestimmung der relativen Pepsinmenge ist das Verf. von SCHÜTZ (Ztschr. physiol. Ch. **9**. 577) am besten. Hiernach ist die Menge der gebildeten sekundären Albumose das Mafs für das Pepsin, wenn in 100 ccm Gesamtlsg. 1 g gel. Albumin mit 0,25—0,3% Salzsäure 16 Stunden bei 37,5° verdaut wird. Die sekundäre Albumose wird bestimmt, indem das Verdauungsgemisch mit Ferriacetat ausgefällt und die optische Aktivität der Lsg. ermittelt wird. Als Pepseineinheit bezeichnet SCHÜTZ diejenige Menge Pepsins, welche unter den angegebenen Bedingungen 1 g sekundäre Albumose bildet. Das Verf. von METT giebt keine genauen Resultate (PFLÜGER's Arch. **80**. 470—526. 31/5. Prag. Med. chem. Lab. d. deutschen Univ.)

SIEGFRIED.

Richard Burian und Heinrich Schur, *Über die Stellung der Purinkörper im menschlichen Stoffwechsel. I. Untersuchung. Über die endogenen und exogenen Harnpurine des Menschen.* Aus den Ergebnissen der bisherigen Unterss. läfst sich schliefsen, dafs die vom Menschen ausgeschiedenen Harnpurine aus zwei Quellen stammen und als exogene und endogene bezeichnet werden können. Die ersteren entstehen direkt aus vorgebildeten Nahrungspurinen, die letzteren werden unabhängig von der Art der Nahrung im Körper gebildet. Die Menge der endogenen Harnpurine läfst sich ermitteln, wenn nur Nahrungsmittel, welche fast frei von Xanthinbasen sind, genommen werden, und wurde für ein und dasselbe Individuum sehr konstant gefunden, auch wenn die Zus. der Nahrung variert wurde. Hieraus geht hervor, dafs diese Purine unabhängig von der Nahrung sind.

Die exogenen Harnpurine werden ermittelt, indem bei einer an Purinkörpern reichen Nahrung die Gesamtpurinmenge des Harnes bestimmt und von dieser die vorher ermittelte Menge der endogenen Harnpurine des betreffenden Individuums abgezogen werden. Die Nahrungspurine werden nur zum Teil als Harnpurine ausgeschieden, während der gröfsere Teil im Körper zerstört wird. Die Menge dieses Teiles ist unabhängig von der Art der Nahrung, d. h. von der Natur der Nahrungspurine. Da die Menge der exogenen Harnpurine bei verschiedenen Individuen aber bei derselben Nahrung konstant ist, müssen diese exogenen Purine aus der Nahrung stammen. — Die Menge der endogenen Purine schwankt bei verschiedenen Personen zwischen 0,1 und 0,2 g. (PFLÜGER's Arch. **80**. 241—343. 17/5. Leipzig Physiol. Institut und Wien II. med. Klinik.) SIEGFRIED.

S. Lang, *Über die Schwefelausscheidung nach Leberexstirpation.* Um den Einfluſs der Leber auf die Schwefelausscheidung zu prüfen, wurde bei Gänsen der Harn vor und nach der Extirpation, bezw. Ausschaltung der Leber untersucht. Es wurden der Gesamtschwefel, der abspaltbare (bleischwärzende) Schwefel und die Schwefelsäuren bestimmt. Keine der Gruppen der Schwefelverbb. des Harns war nach der Leberextirpation wesentlich vermehrt oder vermindert, so dafs im Vogelorganismus die Leber nicht von wesentlichem Einfluſs auf die Schwefelausscheidung zu sein scheint. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 305—19. 9/6. [12/3.] Strafsb. Physiol. chem. Inst.) SIEGFRIED.

Th. Pfeiffer, *Über den Stoffwechsel des Pferdes.* Vf. hat in Gemeinschaft mit HENNEBERG (J. f. Landw. **38**. 258; C. **90**. II. 924) Gelegenheit genommen, an einer kurz zuvor von ZUNTZ und LEHMANN publizierten Arbeit über den Stoffwechsel des Pferdes bei Ruhe und Arbeit etwas Kritik zu üben. ZUNTZ hat hierauf (Landw. Ver.-Stat. **38**. 340; C. **91**. I. 633) erwidert. Die dieser Erwiderung zu Grunde gelegten Verss. sind erst neuerdings in ausführlicher Weise von ZUNTZ bekanntgegeben, weshalb Vf. jetzt die Richtigkeit seiner vor etwa neun Jahren aufgestellten

Behauptungen jener Erwiderung gegenüber und auch der neuesten umfassenden Publikation (Landw. Jahrbb. **27**. Ergänz.-Bd. 3) gegenüber eingehend beweist. Vf. hatte seiner Zeit darauf hingewiesen, daſs die bei Respirationsversuchen von ganz kurzer Dauer (10—50 Minuten) — und zwar nur während der Tageshälfte — für die Kohlensäureausscheidung der Versuchstiere gefundenen Minutenwerte zu einer Berechnung der 24stündigen Gesamtkohlensäureproduktion nicht herangezogen werden können, da die betreffenden, analytisch ermittelten Zahlen natürlich nur Gültigkeit für die zur Zeit der Versuchsanstellung in dem Stoffwechsel des Tieres gerade obwaltenden Verhältnisse haben. ZUNTZ hatte inzwischen Gelegenheit, die nach seiner Methode gefundenen Ergebnisse mit denjenigen zu vergleichen, welche mit demselben Tier im PETTENKOFER'schen Respirationsapp. bei 24stündiger Versuchsdauer gewonnen wurden (Landw. Jahrbb. **23**. 125; C. **94**. I. 779). Nach seiner Methode dehnte er dabei den Vers. auf 12 Stunden aus, während welcher die Atemluft ohne Unterbrechung gemessen und analysiert wurde, eine Versuchsanordnung, welche sich derjenigen im PETTENKOFER'schen App. schon sehr nähert. ZUNTZ berechnete aus den so gefundenen Werten die Tagesproduktion an CO_2 unter gewissen Voraussetzungen auf 4519,0 g, welche Zahl mit der mit Hilfe des PETTENKOFER'schen Apparates gewonnenen nur um 5% differiert. Eine Einschränkung, welche ZUNTZ in diesem Falle noch für angebracht hielt, insofern er ausdrücklich voraussetzte, daſs „in der übrigen Zeit des Tages dieselben Werte (Ruhewerte) gelten", hat er neuerdings für überflüssig gehalten; er verwendet vielmehr *einen* Vers., bei welchem die zwischen 10 und 12 Uhr vormittags ausgeschiedene Kohlensäuremenge dem Tagesdurchschnitt in überraschendem Grade nahe kommt, als Unterlage für beliebige andere Verss. Vf. verurteilt dies Verf. wiederholt ganz entschieden. — Des weiteren konstatiert Vf., daſs ZUNTZ Vf.'s Kritik über zwei Freſsversuche an einem Pferd in der ersten Abwehr nicht berücksichtigte, neuerdings aber deren Berechtigung anerkannt hat. — Die an einem Teil der neuerdings von ZUNTZ publizierten Verss. geübte Kritik führt Vf. zu dem Schluſs, daſs den Respirationsversuchen mit kurzer Dauer von ZUNTZ mehr zugemutet wird, als sie zu leisten vermögen. Über die Richtung, in welcher sich der tierische Stoffwechsel unter dem Einfluſs verschiedenartiger Momente bewegt, geben sie in vorzüglicher Weise Aufschluſs, sie gestatten aber nicht, die absolute Gröſse dieser Einflüsse genau abzuschätzen. Man wird sich ZUNTZ ohne weiteres darin anzuschlieſsen haben, daſs seine Verss. eine höhere Verdauungsarbeit für die Rauhfutterstoffe, wie für die Kraftfuttermittel beweiskräftig ergeben. Dagegen zeitigt die Berechnung des absoluten Mehrverbrauchs an Energie, wie vom Vf. nachgewiesen wird, irreführende Schluſsfolgerungen. Bei einem Respirationsvers. von kurzer Dauer läſst sich der zu prüfende Faktor nicht mit völliger Schärfe abgrenzen; es machen sich stets noch gewisse Nebeneinflüsse geltend, denn sonst würde es unerklärlich sein, weshalb gleichartige Einzelverss. so bedeutende Abweichungen ergeben. Der wahrscheinliche Fehler ist selbst für die aus zahlreichen Einzelversuchen berechneten Mittelwerte noch immer sehr groſs, und wenn alsdann derartige Mittelwerte unter Heranziehung von allerlei Schätzungen und Annahmen mit einander kombiniert werden, so muſs man zu ganz unsicheren Resultaten gelangen. (Landw. Ver.-Stat. **54**. 101—12. [Juni 1899.] Jena. Landw. Vers.-Stat. und agrik.-chem. Lab. d. Universität.) HAEFCKE.

Agrikulturchemie.

H. C. Larsen, *Untersuchungen über die Bedeutung verschiedener Gründüngungspflanzen für die Anreicherung des Bodens mit Stickstoff.* Die mit einer Reihe von Gründüngungspflanzen angestellten Verss. wurden in Kulturgefäſsen auf einem leichten, humusarmen Ackerboden ausgeführt. Die Ernte wurde Mitte Oktober, am

Schlusse der Blüte, vorgenommen. Die für den Stickstoffgehalt des Bodens gewonnenen Zahlen zeigen, daſs die Nichtleguminosen, namentlich Buchweizen, ebenso auch einige der Leguminosen, namentlich die Futterwicke, Vicia sativa, aus dem Stickstoffvorrat des Bodens gezehrt haben. Die übrigen Leguminosen haben denselben entweder geschont oder sogar vermehrt. Im Gesamtreingewinn an N scheiden sich sämtliche Leguminosen als Stickstoffsammler scharf von den N zehrenden Pflanzen. Namentlich bei Pisum arvense, Vicia sativa narbonnensis und Melilotus albus ist der Reingewinn an N fast doppelt so groſs als die zur Produktion einer mittleren Getreideernte nötige Stickstoffmenge. Zur Verfolgung der quantitativen Gründüngungswirkung wurden nach Vermengung der jeweiligen Gründüngungspflanzen mit dem Boden die Gefäſse mit sechszeiliger Gerste bepflanzt. Die Vers. wurden leider nicht ordnungsgemäſs zu Ende geführt, wohl aber zeigten die Kulturen an dem Zeitpunkte, da die best entwickelten Ernten vollreif waren, in unzweideutiger Weise, daſs die Gerste nach den Gründüngungen mit Buchweizen oder mit Senf nicht nur weit hinter den mit Leguminosen gedüngten, sehr kräftigen Gerstekulturen zurückstand, sondern auch schwächer war als in den ganz ungedüngten Gefäſsen. (Tidsskrift for Landbrugets Plantenol. **5**. 101—12; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 230—31. April. Kjöbenhavn. [Referent John Sebelien.].) Haefcke.

L. von Wissell, *Veränderlichkeit des Gewichts einiger künstlicher Düngemittel beim Liegen an der Luft.* Vf. lieſs je 50 g verschiedener Düngemittel (Thomasmehle, Superphosphate, Kainite, Salpeter und Ammonsulfate) in flachen Porzellanschalen zu verschiedenen Jahreszeiten sowohl im Freien, als auch im Zimmer längere Zeit an der Luft stehen und stellte täglich das Gewicht fest. Die Resultate der Beobachtungen sind in einer übersichtlichen Tabelle zusammengestellt. (J. f. Landw. **48**. 116—21. Danzig. Landw. Vers.-Stat.) Haefcke.

Müller, *Einfluſs der Düngung auf die inneren Vorgänge einiger Pflanzen.* Zur Unters. des Einflusses reichlicher Stickstoffgaben auf die Assimilation und Atmung der Pflanzen wurde ein gröſseres Versuchsfeld, welches zwei Jahre lang keinen Dünger erhalten hatte, pro Quadratmeter mit je 50 g Gips, Thomasmehl und Kainit gedüngt und im Frühling auf fünf langen Beeten mit Kartoffeln, Rettig, Sellerie, Rauden und Karotten bestellt. Jedes Beet war in drei kleinere Teile zerlegt, von denen der eine pro Quadratmeter an drei Zeitpunkten je 30 g, der zweite je 10 g Chilesalpeter erhielt, während der dritte ohne Stickstoffdüngung blieb. Dunklere Färbung und kräftigeres Gedeihen der reichlich mit N gedüngten Pflanzen zeigte sich bald besonders auffallend bei Sellerie, danach bei Rauden und Kartoffeln. Die Gesamternte im Herbst ergab, daſs durch reichliche Salpeterdüngung eine deutliche Steigerung der Produktion bei Sellerie, Rauden und Rettig herbeigeführt war. Bei Rettig und auch bei Karotten zeigte sich nach Stickstoffdüngung groſse Neigung zum Faulen. Bei Kartoffeln fanden keine Fäulnisverluste statt, dagegen giebt Vf. der unangenehmen Nebenwirkung des Chilesalpeters, den Boden durch Krustenbildung zu verschlieſsen, Schuld an den geringen Ernteerträgen auf den mit Salpeter gedüngten Parzellen, da die Kartoffeln bekanntlich zu ihrem Gedeihen reichlichen Luftzutrittes bedürfen. (Jahresber. Wädensweil **7**. 36; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 225—26. April. [Referent Beythien.].) Haefcke.

F. Strohmer, *Über Blutmelasse, ein neues Futtermittel.* Vf. bespricht die neueren Verss., Blut als Futtermittel verwertbar zu machen. Lange Zeit ist das beim Schlachten abfallende Blut, 3—5% des Lebendgewichtes der Schlachttiere ausmachend, zumeist nur zu Blutdünger verarbeitet worden unter Nebengewinnung des Blutalbumins für Zeugdruckereien, vielfach aber auch einfach in die Abwässer der Schlachthäuser abgelassen worden. Um welche Werte es sich hierbei handelt, vermag man

daraus zu ersehen, daſs im Jahre 1897 allein in den Wiener Schlachthäusern 6 Mill. kg Blut erhalten worden sind. Daſs Blut trotz eines Proteïngehaltes von 19—23%, darunter hauptsächlich wirkliches Eiweiſs, so wenig Verwendung als Futtermittel gefunden hat, lag zumeist an der Schwierigkeit der Konservierung. Durch die Beobachtung, daſs Melasse ein vortreffliches Konservierungsmittel für Blut ist, wird es neuerdings in verschiedener Weise zu Futtermitteln zu verarbeiten möglich.

Das Blut wird mit $^1/_4$ seiner Menge Melasse gemischt, dann mit Aufsaugemitteln, wie Kleien, Biertrebern vermengt, getrocknet und hierbei sterilisiert. Trotzdem das Gemisch zur Erreichung der notwendigen Sterilität längere Zeit einer hohen Temperatur ausgesetzt wird, fand Märcker die Eiweiſskörper zu 95,9% verdaulich. Diese Blutmelassefuttermittel halten sich monatelang unverändert und werden mit gutem Ergebnis verfüttert, wie Ramm und Mintrop (Milch-Ztg. **27**. 519) und Lilienthal (Deutsche landwirtsch. Presse **26**. Nr. 27; C. **99**. II. 1235) berichtet haben.

Bei der chemischen Unters. dieser Futtermittel darf man sich nicht auf die einfache Bestimmung des Rohproteïns beschränken, da neben den Eiweiſskörpern des Blutes auch die Stickstoffsubstanzen der Melasse vorliegen, welche nur Amide und nicht Eiweiſs sind. Eine Raffineriemelasse mit 1,36% Gesamt-N enthielt nur 0,05% Eiweiſs-N, Melassen von Rohzuckerfabriken mit 1,53—2,33% Gesamt-N nur 0,04 bis 0,14% Eiweiſs-N. Wie bei allen Melassefuttermitteln ist also auch bei der Blutmelasse der Gehalt an Eiweiſs-N direkt zu bestimmen. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **29**. 161—72.) Woy.

E. Ramm, C. Momsen u. **Th. Schumacher**, *Fütterungsversuche mit Palmkernkuchen, Palmkernschrot, Leinmehl, Ricinusmehl und Erdnuſsmehl bei Milchkühen.* Bei den an sechs Kühen angestellten Verss. wurde der Einfluſs der Futtermittel auf das Lebendgewicht der Tiere, auf die Milch-, Fett- und Trockensubstanzmenge, den prozentischen Fett- und Trockensubstanzgehalt der Milch und auf die Qualität des aus dieser Milch gewonnenen Butterfettes festgestellt. Der vorliegende Teil der Arbeit enthält in vier Tabellen Mitteilungen über die Verhältnisse der Versuchskühe, die Zus. der gebrauchten Futtermittel, die Zus. der gewonnenen Milch, deren Menge und D. etc. Des weiteren folgen einzelne Erläuterungen der Fabrikationsweise der in Frage stehenden Futtermittel. Um die dem Vers. zu Grunde liegende Aufgabe zu lösen, wurden von allen Futtermitteln gleichmäſsig 7 kg pro 1000 kg Lebendgewicht verabreicht, und zwar ohne jedes Kraftfutter. Bei früheren Verss. der Vff. hatte sich gezeigt, daſs ein wirklich merkbarer Ausschlag nach den drei in Frage stehenden Gesichtspunkten nur dann zu erwarten ist, wenn das betreffende Futtermittel in möglichst groſsen und unter sich wenigstens annähernd gleichen Gaben verabreicht wird. Die einzelnen Rationen unterscheiden sich nur durch die Art des gereichten Kraftfutters, das übrige Futter, die Grundration, war in allen Perioden gleich zusammengesetzt und bestand aus 16 kg Heu, 2,25 kg Stroh u. 50 kg Rüben pro 1000 kg Lebendgewicht. (Forts. folgt.) (Milch-Ztg. **1900**. 291—94. Poppelsdorf. Akad. Gutswirtschaft.) Hakfcke.

P. Vieth, *Fütterungsversuch mit Palmkernschrot.* Der Vers. wurde an sechs Kühen in zwei Abteilungen ausgeführt. Sämtliche Tiere sollten die gewohnten gleichen Gaben von Stroh, Heu und Kaff und pro Kopf und Tag 1 kg getrocknete Biertreber, $^1/_4$ kg Rapskuchen, $^1/_2$ kg Torfmelasse, $^1/_4$ kg Maisklebermehl und 20 kg eingemietete Schnitzel erhalten. Ferner sollten die Tiere abwechselnd in zehntägigen Versuchsperioden erhalten entweder 2 kg Palmkernschrot oder statt dessen $^1/_2$ kg Baumwollsaatmehl und $1^1/_2$ kg Weizenkleie. Diese beiden Zusätze — 2 kg Palmkernschrot einerseits und $^1/_2$ kg Baumwollsaatmehl und $1^1/_2$ kg Weizenkleie andererseits — wurden als annähernd gleichwertig bezüglich des Gehaltes an verdaulichen

stickstoffhaltigen und stickstofffreien Nährstoffen angesehen. Der Vers. ergab einen Mehrertrag an Milch sowohl, als auch an Fett u. Gesamttrockensubstanz bei Fütterung mit Palmkernschrot; derselbe war aber so gering, dafs er nicht genügt, um das genannte Futtermittel im Vergleich mit dem ihm gegenübergestellten Gemisch von Baumwollsaatmehl und Weizenkleie als auf die Milchsekretion wesentlich günstiger einwirkend bezeichnen zu können. Die Kostenberechnung ergab für die Fütterung des Palmkernschrotes, dafs sie sich um gut 4% billiger stellte. Vf. empfiehlt deshalb das Palmkernschrot bei der Zusammenstellung von Rationen für Milchkühe ganz entschieden. (Milch-Ztg. **1900**. 294—95. Hameln.) HAENCKE.

Mineralogische und geologische Chemie.

L. Wöhler, *Natürliche Färbungen der Mineralien.* Vf. verteidigt mehr auf Grund der Litteratur als neuerer Unterss. die von ihm u. K. v. KRAATZ-KOSCHLAU gewonnenen Resultate (Chem.-Ztg. **22**. 374; C. **98**. II. 67; TSCHERMAK's Mitt. **18**. 305. 447; C. **99**. I. 893; II. 68), wonach bei einer ganzen Reihe von Mineralien mit Sicherheit organische Substanzen als färbende auftreten. Dieses Hauptergebnis stand im Gegensatz zu WEINSCHENK's Angabe, nach der anorganische Substanzen in der Hauptsache als Färbmittel auftreten sollen, u. war von diesem (TSCHERMAK's Mitt. **19**. 144; C. **1900**. I. 365) aus theoretischen Gründen, sowie von KÖNIGSBERGER TSCHERMAK's Mitt. **19**. 148; C. **1900**. I. 367) auf Grund von Beobachtungen am Rauchquarz und Fluorit angefochten worden. (Chem.-Ztg. **24**. 484—88. Karlsruhe.) HAZARD.

S. L. Penfield, *Über Graftonit, ein neues Mineral von Grafton, New-Hampshire, u. dessen Verwachsung mit Triphylin.* (Z. Krystall. **32**. 433—45. — C. **1900**. I. 483.) HAZARD.

P. von Jeremejew, *Lasuroligoklas.* Der „Lasurfeldspat" Nordenskiölds vom Baikalsee enthielt viele Einschlüsse von Calcit. D. 2,587—2,598 bei möglichst frischem Material. 0,5533 : 1 : 0,6314, bc = 90° 1¼′, ac = 116° 22½′, ab = 93° 11′. Zwei Krystalltypen: entweder nach der Vertikalaxe verlängert u. nach der Makrodiagonale verkürzt, oder nach der Brachydiagonale stark entwickelt. Häufig nach {010} Zwillingsbildung, auch in polysynthetischer Wiederholung, im ersteren Falle auch rechte Karlsbader Zwillinge. Zus. 1, daraus nach Abzug von CaO, CO_2 und H_2O auf 100 berechnet 2.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	CO_2	Summe.
1.	52,80	22,90	4,67	3,82	7,75	Sp.	3,66	3,90	99,50
2.	60,50	26,24	—	4,38	8,88	—	—	—	100,00.

Die Arbeit ist bereits 1873 in der „wissenschaftlich-historischen Übersicht" zum 100jährigen Jubiläum des Berginstituts zu St. Petersburg erschienen (Abteilung 2. 167—79), aber unbekannt geblieben. (Z. Krystall. **32**. 493—94.) HAZARD.

E. Tacconi, *Über Wulfenit von Sarrabus (Sardinien).* Die stets auf Pyromorphit aufgewachsenen Krystalle sind citronen- bis orangegelb, haben {001}, {100}, {101}, {111}, {113} u. bilden am häufigsten Tafeln, aber auch Prismen u. Pyramiden. (Z. Krystall. **32**. 498—99. Pavia.) HAZARD.

F. W. Clarke und **George Steiger**, *Die Einwirkung von Ammoniumchlorid auf Natrolith, Skolecit, Prehnit und Pectolith.* (Z. anorg. Ch. **24**. 139—47. — C. **1900**. I. 1302.) DÜSTERBEHN.

S. L. Penfield, *Über die chemische Zusammensetzung des Sulfohalits.* Das Mineral wurde zuerst von HIDDEN und MACKINTOSH (Am. J. Science, SILLIMAN [3] IV. 2.

36. 463; C. 89. I. 139) beschrieben und fand sich mit Hanksit vereinigt am Borax Lake, San Bernardino County, Californien. Vf. konnte einen Teil des Originalmaterials untersuchen. SCHULTEN u. auch J. H. VAN'T HOFF u. A. P. SAUNDERS (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1. 387. 1898; C. 98. II. 556) erhielten auf künstlichem Wege stets getrennt Halit u. Thenardit, so daſs Zweifel an der Existenz des Sulfohalits ausgesprochen wurden. Vollkommen isotropes, homogenes, durchsichtiges Material vom Boraxsee hat nach Vf. D. 2,493—2,506 (nach HIDDEN und MACKINTOSH 2,489); bei der chemischen Unters. wurde ein beträchtlicher F-Gehalt konstatiert, und zwar ist nach Analyse 1. das Verhältnis $SO_3 : Na_2O : Cl : F$ nahezu gleich 2 : 2 : 1 : 1, so daſs die Formel $2Na_2SO_4 \cdot NaCl \cdot NaF$ resultiert, welcher die unter 2. angegebenen Zahlen entsprechen. Die Ggw. von F hat nichts Auffälliges, wenn man bedenkt, daſs die bedeutende Boraxlagerstätte auf die Thätigkeit von Solfataren und Fumarolen zurückzuführen ist. MACKINTOSH führte seine Analyse nicht vollkommen durch und konnte so übersehen, daſs er 4% zu viel Cl angab, aus dem nämlichen Grunde waren auch die Zweifel über die Existenz des Sulfohalits in der erst angegebenen Form berechtigt, da aber der Name einmal eingeführt ist, dürfte kein hinreichender Grund vorliegen, denselben fallen zu lassen, obwohl er die Zus. nicht gut wiedergiebt.

	SO_3	Na_2O	K_2O	Na	Cl	F	Glühverl.	Summe.
1.	41,79	32,37	0,10	11,60	9,10	4,71	0,15	99,82
2.	41,61	32,25	—	11,97	9,23	4,94	—	100,00.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] 9. 425—28.) HAZARD.

O. Lang, *Deutschlands Kalisalzlager*. Vf. giebt zunächst eine ausführliche Schilderung der B. primärer und sekundärer Salzlagerstätten u. stützt sich dabei auf die alten Unterss. USIGLIOS (Ann. Chim. Phys. [3] 27. 104. 1849). Wegen dieses Kapitels sei auf das Original verwiesen, während aus den darauf folgenden Betrachtungen über die Entwickelung und Zukunft der Kaliindustrie folgende für den ungeheuren Reichtum an Kalisalzen charakteristische Notizen hervorgehoben seien. Die Förderung begann 1861 mit 2293 t (Tonne gleich 20 Zentner) Carnallit und stieg bis auf 1 317 947 t im Jahre 1899. Im ganzen wurden bis jetzt gefördert 22 742 323 t Carnallit, 10 285 828 t Kainit, 685 946 t Sylvinit, 6 261 192 t Steinsalz, 137 396 t Kieserit, 3724 t Boracit. Das sind insgesamt 40 116 409 t, welches Gewicht beinahe 20 000 000 cbm dieser Salze entspricht. An reinem Kalium haben die abgebauten Salze mehr als 3 000 000 t enthalten. Über den Gewinn machte vor Jahren ein Werk folgende Angaben: 1 Zenter einfach Kaliumchlorid von 90% zu fördern, kostete im Mittel 2,5 Mark, derselbe wurde mit 7 Mark verkauft, beim Zentner Kainit betragen die Selbstkosten im Mittel 0,13 Mark, während das Inland dafür 0,75, das Ausland 0,95 Mark bezahlen muſs. Von der Inbetriebsetzung der zahlreichen im Bau befindlichen neueren Werke verspricht sich Vf. einen Aufschwung der Kaliindustrie und rät dem Kalisyndikat, lieber freiwillig, dem steigenden Bedarf entsprechend, die Preise herabzusetzen, als es auf einen verlustreichen Konkurrenzkampf ankommen zu lassen. (Die Chemische Industrie 23. 153—59. 193—97.) HAZARD.

L. Schucht, *Über Phosphate*. Der im oberrheinischen Bezirksverein deutscher Chemiker gehaltene Vortrag bespricht das Rohmaterial der Superphosphatindustrie, die Entstehungsweise von Phosphatlagern, die wichtigsten Fundorte, Gewinnung und Aufbereitung der Phosphate und ihre chemischen Begleiter. (Z. f. angew. Ch. 1900. 489—91. u. 512—15. 15/5. u. 22/5.) WOY.

Fausto Sestini, *Die kaolinisierende Einwirkung der Wurzeln auf die Feldspate im Erdreich*. Vf. benutzte für seine Verss. einen Granitsand von der Insel Elba,

welcher in einer Flufsmündung in der Nähe von Marciana maritima gesammelt war. Das Material wurde mit einem Siebe und durch Waschen von allem gereinigt, was nicht das Aussehen von Quarz, Feldspat und Glimmer hatte. Sodann erfolgte pro Kilogramm des an der Luft getrockneten Sandes eine Zugabe von 100 g $CaCO_3$, 10 g $Ca_3P_2O_8$ und 30 g $CaSO_4 + 2H_2O$. Das so vorbereitete Material wurde mit Gras u. Wolfsbohne bepflanzt. Nach 11 Monaten hatten sich in beiden Vegetationsgefäfsen nennenswerte Mengen von feiner Erde gebildet, welche im wesentlichen als aus wirklichem Thon bestehend charakterisiert wurde. Vf. zieht aus seinen Verss. den Schlufs, dafs der Thon unseres Erdreichs nicht nur den natürlichen, physikalisch-chemischen Einww. zuzuschreiben ist, welche man bisher allein für seine Entstehung verantwortlich machte, sondern zum Teil auch der zersetzenden Wirkung der Wurzeln u. den vielfachen Mikroorganismen, welche im Boden etc. vorkommen. (Landw. Ver.-Stat. **54**. 147—53. Pisa.) HAEFCKE.

L. Edeleanu und **G. A. Filiti**, *Beitrag zur Untersuchung des rumänischen Petroleums.* Der erste Teil der vorliegenden Arbeit berichtet über die Unters. der chemischen Zus. eines Petroleums aus Berka im Departement Buzen. In demselben sind SS. enthalten, über welche später berichtet werden soll. Auch geringe Mengen stickstoffhaltiger und schwefelhaltiger Verbb. kommen in dem Petroleum vor. Die eingehendere Unters. der verschiedenen Fraktionen ergab, dafs in denselben *Benzol* und seine Homologen neben Methankohlenwasserstoffen enthalten ist, was durch die B. von Nitroderivaten der Benzolkohlenwasserstoffe beim Nitrieren der Fraktionen bewiesen wird. — Im zweiten Teil der Arbeit berichten Vff. über die physikalischen und technischen Eigenschaften einer gröfseren Reihe von rumänischen Petroleumsorten. Die erhaltenen Resultate sind zum Schlufs in mehreren Tabellen zusammengestellt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 382—403. 20/5.) HESSE.

Otto Hebel, *Schwefelwasser aus einer Quelle bei Tanto.* Das W. der einen 50 bis 60° h. Quelle von Tanto, einem in der chinesischen Provinz Schantung, 70 Li nordöstlich von Itschufu auf alt-vulkanischem Boden gelegenen Dorfe, welches dem Vf. nach monatelanger Aufbewahrung und in schlecht verkorkten Flaschen zur Unters. übergeben worden war, enthielt im l 0,035 g H_2S, 2,726 g NaCl, 0,31 g SO_3(= 0,6665 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$), 0,52 g CaO (= 1,60 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Gefunden wurde aufserdem K, Mg und Fe, während Carbonate, Sulfide und Thiosulfate nicht nachweisbar waren. Das W. zeigte neutrale Rk., eine schwache Opaleszenz und einen geringen Nd. von S.; der Gesamtrückstand von 1 l W. betrug 4,20 g (Pharm. Ztg. **45**. 385—86. 19/5. Tsingtau.) DÜSTERBEHN.

Edmond Bonjean, *Chemische Analyse des Mineralwassers der kalten Quelle oder Parkquelle in Evaux-les-Bains (Creuse).* Das W. hatte eine Temperatur von 8° und enthielt keine freie CO_2. Jod liefs sich nach dem Verf. von GAUTIER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 456; C. **99**. I. 915; II. 141) nicht nachweisen. Vf. teilt die Resultate der direkten Analyse, die Gruppierung der festen Elemente und folgende wahrscheinliche Zus. der in 1 l W. enthaltenen Elemente mit:

Freie CO_2	0,0000 g	Eisen- u. Mangandicarbonat	Spuren
Na_2SO_4	0,8363 „	Freie SiO_2	0,0990 g
K_2SO_4	0,0627 „	Al_2O_3	Spuren
NaCl	0,2001 „	Na-Arseniat	0,0007 g
$NaHCO_3$	0,2138 „	Fluor	Spuren
$CaCO_3 \cdot CO_2$	0,1872 „	Organische Substanz	0,0035 g
$MgCO_3 \cdot CO_2$	0,0287 „	NH_3-Salze	Spuren
$LiHCO_3$	0,0076 „	Organischer Stickstoff	Spuren

Gesamtmenge der in 1 l W. gel. Stoffe: 1,6396 g. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 405—7. 20/5.) HESSE.

Edmond Bonjean, *Analyse des natürlichen Mineralwassers der Quelle Brault Nr. 3 in Saïl-sous-Couzan (Loire).* Das W. enthält eine sehr reichliche Menge CO_2 und Mineralsubstanzen. Die Ausbeute dieser Quelle ist 51 l pro Minute, Temperatur: +12°.

Wahrscheinliche Zus. der gel. Elemente:

Freie CO_2	2,826 g (1438 ccm)	$KHCO_3$	0,3032 g
SiO_2	0,027 g	$LiHCO_3$	0,0099 „
$FeCO_3 \cdot CO_2$	0,022 „	Na_2SO_4	0,0330 „
Mangandicarbonat	Spuren	NaCl	0,0950 „
$CaCO_3 \cdot CO_2$	0,3240 g	Na-Arseniat	0,0014 „
$MgCO_3 \cdot CO_2$	0,3180 „	NH_3 und NH_3-Salze	Spuren
$NaHCO_3$	2,0462 „	Organische Substanz	Spuren

Gesamtmenge der gel. Elemente: 6,0057 g. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 408 bis 409. 20/5.) HESSE.

H. L. Preston, *Über einen neuen Meteoriten von Oakley, Logan County, Kansas.* Der Stein wurde beim Pflügen drei Fuſs unter der Oberfläche gefunden und hatte, wie ein dicker Kalküberzug beweist, daselbst lange gelegen, während der Finder den Fall am 20. Februar 1894 beobachtet zu haben glaubte. Nach MERRILL gehört der Aerolith dem chondritischen Olivinenstatittypus an, u. zwar sind die wenigen sphärischen Chondren sehr weitläufig verstreut. Die gröſste Ähnlichkeit besteht mit Pipe Creek, Bandera County, Texas, nur ist hier das Korn gröber. U. Mikr. kann man nur Olivin- u. Enstatitchondren eingebettet in eine unregelmäſsig körnige M. derselben Mineralien mit zahlreichen Körnern von metallischem Eisen u. Eisensulfiden erkennen. Zwar lieſs sich auſser Olivin und Enstatit kein Silikat erkennen, da aber Kalk und Thonerde qualitativ nachweisbar war, ist wahrscheinlich doch auch ein Kalknatronfeldspat zugegen. Die Gesamtm. besitzt auf Grund einer mit 18 g vorgenommenen Analyse die Zus. 1., für den metallischen Teil erhielt DAVISON die Werte unter 2.

	Fe	Ni	Co	Silikate	Summe	D.
1.	12,76	1,68		85,56	100,00	3,7
2.	89,16	10,84	—	—	100,00.	

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] **9**. 410—12.) HAZARD.

Analytische Chemie.

H. Mehring, *Über einen neuen Aufsatz zum Gebrauch bei Stickstoffbestimmungen nach der Kjeldahl-Methode.* Der App., Fig. 15, ist gesetzlich geschützt, kostet 1 Mark und ist durch Dr. GEISSLER's Nachf., F. MÜLLER in Bonn, zu beziehen. (Z. anal. Ch. **39**. 162—63. Mai.) WOY.

Neuere Apparate *zur Essengasanalyse. Der Arndt'sche Absorptionsökonometer*, Fig. 16, ist ein Absorptionsapp. *a* ist ein gasdichter Behälter zur Aufnahme des zu untersuchenden Rauchgases, *b* ein Behälter für die Absorptionsfl. (Kalilauge), *c* ein diese beiden Behälter trennender Sperrverschluſs mit daran befindlichem Absorptionskörper *d*, sowie mit der durch die Stopfbüchse *g* abgedichteten Spindel *e*.

Der Gasbehälter *a* besitzt im Deckel einen Gaseintrittstutzen i_1 und einen Gasaustrittstutzen i_2, von denen der erstere durch die Wege *I* u. *III*, der letztere durch den Weg *II* mit dem Gashahn h_1 verbunden ist. Von diesem zweigt oben der Gasaustrittschlauch *q* der Gaspumpe *o* und unten der Stutzen *r* zum Meßrohr *k* ab. Ferner hat der Hahn h_1 in gleicher Höhe mit dem Stutzen *r* einen Luftstutzen *s*. Das Hahnküken h_2 hat in der Mitte u. oben je einen Durchgang für die Gaswege *I* und *II*, unten jedoch einen Dreiweg, letzteren zu dem Zwecke, um das Meßrohr *k* in der gezeichneten Hahnkükenstellung, d. h. bei Neufüllung des Gasbehälters *a*, durch die Stutzen *r* und *s* nur mit der Außenluft in Verb. treten zu lassen, es hingegen nach Drehung des Hahnkükens um 90° nach vorn, d. i. während der Absorptionszeit, nur mit dem Gasbehälter *a* in Verb. zu bringen, wobei die Gaswege *I* und *II* abgesperrt sind. Das Meßrohr *k* hat eine nach Prozenten des Volums des Gasbehälters *a* geteilte Skala und ist durch Schlauch *m* mit dem in der Höhe ver-

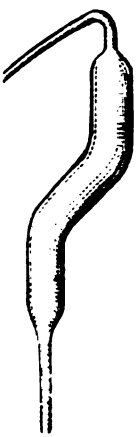


Fig. 15.

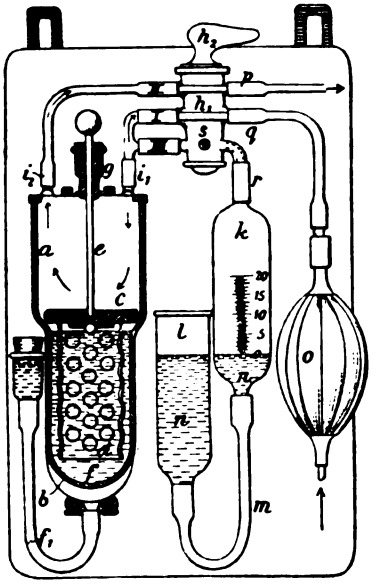


Fig. 16.

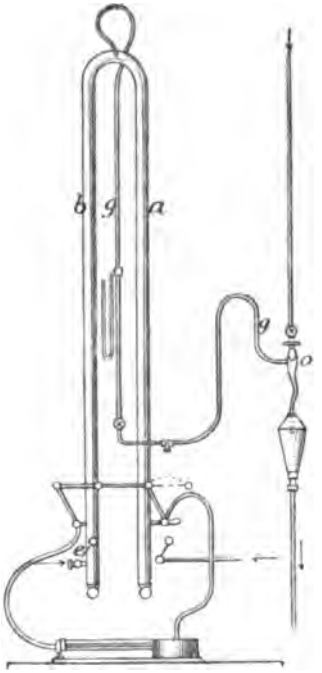


Fig. 17.

schiebbaren Bestimmungsbehälter *l* verbunden, der samt dem Meßrohr *k* mit der Meßfl. *n* (W. etc.) bis zum Nullstrich der Meßskala gefüllt ist.

Bei der Benutzung verbindet man zunächst die Gaspumpe *o* durch einen Kautschukschlauch mit einem im Rauchgaskanal dicht eingesetzten Gasentnahmerohr, aus dem man durch etwa zehnmaliges Zusammendrücken der Kautschukpumpe *o* Gas ansaugt, um es gleichzeitig bei der gezeichneten Stellung des Hahnkükens h_2 und des Sperrverschlusses *c* in Richtung der Pfeile durch den Gasbehälter *a* zu treiben und diesen mit dem zu untersuchenden Rauchgase anzufüllen. Der Gasüberschuß beim Durchpumpen entweicht durch das Rohr *p* in die Luft, so daß das nach Beruhigung der Pumpe *o* im Behälter *a* abgefangene Gas unter atmosphärischem

Drucke steht, vom Absorptionsraum *b* aber abgesperrt ist. Das Meßrohr *k* steht hierbei durch Stutzen *r* und *s* mit der Luft in Verbindung, nicht aber mit dem Gasbehälter *a*.

Dreht man jetzt den Hahnküken um 90° nach vorn, so verbindet dessen Dreiweg das Meßrohr *k* mit dem Gasbehälter *a*, die Gaswege *I* und *II* hingegen werden abgesperrt, u. ist nun auch in *a* das Gas gegen die Außenluft abgeschlossen. Hebt man hierauf durch Ausziehen der Spindel *e* den an der Gasbehälterwand frei spielenden Sperrverschluß *c* und damit auch den von der Kalilauge benetzten Absorptionskörper *d* ganz in den Gasraum *a*, so kommt das Rauchgas in innige Berührung mit der Kalilauge, und diese absorbiert sehr schnell alle CO_2. Dadurch entsteht in *a* eine Gasverdünnung, die durch den äußeren Luftdruck auf die Meßfl. *n* insofern ausgeglichen wird, als im Meßrohr *k* eine Flüssigkeitssäule aufsteigt, die der Gasverdünnung in *a* das Gleichgewicht hält.

Sobald die Fl. *n* in *k* nicht mehr steigt, ist der Absorptionsvorgang beendigt. Führt man nun zunächst den Sperrverschluß *c* wieder auf seinen Sitz zurück u. hebt hierauf den Behälter *l* so hoch, daß die Sperrfl. in ihm u. im Meßrohr kommuniziert, so steht auch der im Gasbehälter verbliebene Gasrest wieder unter atmosphär. Druck, und man kann jetzt ohne weiteres das Ergebnis der Analyse, d. h. den absorbierten Kohlensäuregehalt des Rauchgases, an der Skala ablesen. Werden schließlich der Bestimmungsbehälter *l* u. das Hahnküken h_2 wieder in die gezeichnete Stellung zurückgeführt, so spielt auch von selbst die Meßfl. *n* wieder auf den Nullstrich der Skala ein, und die Vorrichtung ist wieder zu einer neuen Analyse bereit. Die ganze Analyse vollzieht sich in einer halben Minute, so daß man ungemein schnell arbeiten und sehr rasch wechselnde Verbrennungsvorgänge genau beobachten kann, was mit älteren Absorptionsgeräten, deren Benutzung längere Zeit in Anspruch nahm, und die überhaupt nur geübten Händen anvertraut werden konnten, nicht erreichbar war. Die Füllung mit Kalilauge reicht für etwa 400—500 Analysen aus; hiernach kann der Behälter *b* sehr bequem mittels des Schlauches f_1 und der damit verbundenen Flasche entleert und gefüllt werden. Je nach Wahl der Absorptionsfl. können auch andere Gase, wie CO oder Sauerstoff, mit demselben App. bestimmt werden.

Der *Krell'sche Rauchgasanalysator*, Fig. 17, zeigt durch hydrostatische Wägung fortlaufend den Gehalt der Essengase an CO_2 an, soll dem Heizer als Hilfsmittel für die Regelung der Luftzufuhr dienen u. so einen wirtschaftlichen Betrieb ermöglichen. Die gleich weiten und langen, oben verbundenen Standrohre *a* u. *b* stehen mit ihren unteren Enden einerseits mit der Luft, andererseits mit dem Rauchkanal in Verb. Durch einen W.- oder Dampfstrahlinjektor *o* wird vermöge des an der höchsten Stelle anschließenden Absaugerohres *g* durch den Schenkel *a* fortdauernd ein Strom von Verbrennungsgasen und gleichzeitig durch *b* ein Luftstrom durchgesaugt. Der Druckunterschied der CO_2-haltigen Rauchgase gegenüber einer gleich hohen Luftsäule wird durch ein sehr empfindliches Manometer gemessen und fortlaufend auf einer in CO_2% eingeteilten Skala angezeigt. Die Geschwindigkeit beider Ströme wird durch ein besonderes Einstellverf. völlig gleich gemacht, so daß die Bewegungswiderstände gleich werden, die Wirkungen auf das Meßinstrument sich aufheben und der Ausschlag des Manometers genau so erfolgen kann, als wenn sich die beiden Gase in den Standröhren *a* u. *b* im Ruhezustande befanden. Das gleiche Instrument kann auch zur Messung der Geschwindigkeit von Gasen dienen, sowie bei Herstellung des Pneumometerkopfes aus geeigneten Stoffen zur Messung in sehr hohen Temperaturen, desgleichen für hohe Geschwindigkeiten. (Zeitschrift der Dampfkesseluntersuchungs- und Versicherungsgesellschaft A. G. **25**. 39 durch Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. **29**. 216—19.) Woy.

A. Astruc, *Über Acidimetrie.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. sciences **129.** 1021; **130.** 35 und 253; C. **1900.** I. 224. 370 und 513). Die *Isäthionsäure* verhält sich gegenüber Phenolphtalein, Lackmus, Orcin, Rosolsäure, Poirrierblau und Helianthin wie eine einbasische S. Die *Sulfanilsäure* ist diesen Indikatoren gegenüber ebenfalls einbasisch, sie besitzt also dem Helianthin gegenüber eine stärkere Acidität, als die Amidobenzoësäuren. Die SO_3H-Gruppe übertrifft daher die COOH-Gruppe an Acidität bedeutend. Die *Mekonsäure* verhält sich den meisten Indikatoren, auch Helianthin gegenüber wie eine zweibasische S., mit Poirrierblau reagiert sie dagegen wie eine dreibasische S., ein Verhalten, das mit den Ergebnissen der Bestimmung der Neutralisationswärme in Einklang steht. Die *Melithsäure* ist Helianthin gegenüber dreibasisch, den anderen Indikatoren gegenüber sechsbasisch. BERTHELOT hatte aus der Neutralisationswärme geschlossen, daſs 3 Säuregruppen sich etwas von den übrigen drei unterscheiden. (C. r. d. l'Acad. sciences **130.** 1563—64. [5/6.*].) DÜSTERBEHN.

Edward Keller, *Über Selen und Tellur.* Bezugnehmend auf die gleichlautende Abhandlung (Journ. Americ. Chem. Soc. **19.** 771; C. **97.** II. 1092) giebt Vf. nur eine Vorschrift für die *quantitative Trennung* der beiden Elemente. Danach wird der aus der Kupferlösung gefällte, das Se und Te enthaltende Eisenoxydnd. in der eben nötigen Menge verd. HCl. gel. und die k. Lsg. mit H_2S gesättigt. Die gefällten Sulfide werden abfiltriert, gewaschen und mit Natriumsulfid digeriert. Die Se und Te enthaltende Lsg. wird mit Salpetersäure angesäuert und sorgfältig zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird zur Entfernung der HNO_3 und Reduktion der H_2SeO_4 und H_2TeO_4 mit 200 ccm HCl (1,175) gekocht, die Lsg. durch einen Goochtiegel filtriert und dann mit SO_2 gesättigt; bei solcher Säurekonzentration wird nur Selen gefällt. Dieses wird auf einen Goochtiegel filtriert, erst mit 90%iger Salzsäure (100% = HCl 1,175), dann mit w. verd. HCl, W. und absolutem A. gewaschen, getrocknet und gewogen. Das Te enthaltende Filtrat wird mit dem gleichen Volum W. verd. u. kochend h. mit SO_2 gesättigt. Das abgeschiedene Te wird in gleicher Weise wie das Se zur Wägung gebracht. Die Resultate sind durchaus befriedigend, solange Tellur nicht in gröſserer Menge (5 g) zugegen ist; doch genügt es alsdann, die Menge der HCl zu vermehren (450 ccm), um alles Te in Lsg. zu halten. Die Oxydation des Te während des Trocknens ist praktisch ohne Bedeutung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22.** 241—45. Mai [26/3.] Baltimore.) RUFF.

Giulio Paris, *Über den Nachweis des Fluors im Wein.* (Vgl. SESTINI, L'Orosi 19. 253; C. **96.** II. 1008.) Die vom Vf. erprobte Methode gründet sich auf den mikrochemischen Nachweis des Fluors im Wein als kieselfluorwasserstoffsaures Natrium (vgl. BEHRENS, Anleitung zur mikrochemischen Analyse **1895.** 34). Vf. verfährt in der Weise, daſs er den sorgfältig veraschten Trockenextrakt von 50 ccm Wein mit $^1/_2$ seines Gewichts an gefällter Kieselsäure und $^1/_2$ ccm konz. Schwefelsäure höchst vorsichtig mit sehr kleiner Flamme etwa 5 Minuten im Platintiegel erhitzt. Der auf dem event. mittels eines kleinen Eisstückchens abgekühlten Tiegeldeckel kondensierte Tropfen, der bei Ggw. von Fluor Kieselfluorwasserstoffsäure enthält, wird direkt nach Zusatz von drei kleinen Kryställchen von reinem Chlornatrium unter dem Mikr. geprüft. (L'Orosi **23.** 1—3. Januar.) ROTH.

Francis Gano Benedict, *Die Destillation von Ammoniak bei der Stickstoffbestimmung.* Vf. konstruiert einen App., der es ermöglicht, die ammoniakhaltigen Wasserdämpfe zu Beginn der Dest. durch einen Kühler zu kondensieren, später aber unkondensiert bis in die Vorlage gelangen zu lassen, um dadurch ohne groſsen Zeitaufwand (25—30 Min.) auch die letzten Reste Ammoniak aus den Kühlrohren in die Vorlage treiben zu können. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22.** 259—63. Mai [27/3.] WESLEYAN Univ. Hiddletown. Conn.) RUFF.

L. von Wissell, *Vergleichende Stickstoffbestimmungen im Salpeter.* Vf. untersuchte reinen Kali- und Natronsalpeter nach folgenden Methoden: 1. Reduktion der Salpetersäure in alkal. Lsg. mit Zink- und Eisenpulver (Möckern'sche Methode); — 2. Reduktion in schwefelsaurer Lsg. mit Eisenpulver (ULSCH); — 3. Reduktion in alkal., alkoh. Lsg. mit Aluminium-Kupfer-Zinklegierung (DEVARDA); — 4. Kochen des Salpeters mit Salicylschwefelsäure etc. (FÖRSTER'sche Modifikation der KJELDAHL'schen Methode). Die besten Zahlen wurden nach der DEVARDA'schen Methode erhalten; dann folgen die nach ULSCH und FÖRSTER erhaltenen. Die Ergebnisse nach der Möckern'schen Methode waren entschieden zu niedrig. (J. f. Landw. **48**. 105—15. Danzig. Landw. Ver.-Stat.) HAEFCKE.

Geo. Wm. Sargent, *Ein rasches Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen oder Stahl durch Verbrennung.* Vf. beschreibt einen App. zur Verbrennung und Bestimmung des bei der Lsg. der zu untersuchenden Eisenspäne zurückbleibenden Kohlerückstands, welcher im wesentlichen in seiner Anordnung dem zur organischen Elementaranalyse für C- u. H-Bestimmung benutzten nachgebildet ist. Derselbe enthält vor dem zur Aufnahme der Kohle bestimmten Porzellanrohr eine Platinspirale, in einem Kupfercylinder über einem Brenner, und einen GEISSLER'schen Kaliapp. zur Entfernung jeder organischen Substanz aus dem zugeführten O; hinter dem Porzellanrohr folgt ein Rohr mit feuchtem Sand (um Cl und HCl zurückzuhalten), dann ein solches mit CuO über einem Brenner, dann ein kleiner zinnerner Behälter mit Cu-Kühlschlange und ein Chlorcalciumrohr, und endlich der Kaliapp. und noch ein Chlorcalciumrohr. Die Cu-Röhren, welche die Platinspirale und das CuO enthalten, sind an den Enden mit Wasserkühlung versehen.

Eine Verbrennung dauert 20 Minuten. Die angeführten Resultate sind sehr gut. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 277—85. Mai [5/4.] Reading. P. A.) RUFF.

J. I. D. Hinds, *Kalk und Schwefelsäure bei der photometrischen Methode.* Zu der früher beschriebenen, durch die Erfahrung inzwischen bewährten Methode der *photometrischen Bestimmung von Kalk und Schwefelsäure* (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 661; C. **96**. II. 321) giebt Vf. nun eine Tabelle, die für die verschiedenen Flüssigkeitssäulen die entsprechenden prozentischen Werte für $CaCO_3$, CaO, H_2SO_4 und SO_3 enthält, welche nach den Gleichungen:

$$y = \frac{0{,}0642}{x-3}, \text{ resp. } = \frac{0{,}0360}{x-0{,}3}, \text{ resp. } = \frac{0{,}0590}{x}, \text{ resp. } = \frac{0{,}0482}{x}$$

berechnet wurden. (x ist die abgelesene Höhe in cm, y der gesuchte Prozentgehalt.) Die Methode empfiehlt sich, wie Vf. an Beispielen zeigt, besonders für dauernde Wasser- und Harnuntersuchungen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 269—74. Mai. [30/3.] Univ. Nashville.) RUFF.

L. Blum, *Direkte Bestimmung des Kalkes neben Eisenoxyd und Thonerde.* Die bei der Bestimmung des Kalkes in Schlacken und Eisenerzen übliche Methode, nach welcher in der von SiO_2 abfiltrierten Lsg. Thonerde, Eisenoxyd, die geringen Mengen P_2O_5 und Mangan nach Zusatz von Bromw. durch NH_3 ausgefällt werden u. dann CaO als Oxalat abgeschieden wird, giebt etwas zu niedrige Werte, da der Nd. durch NH_3 stets kleine Mengen CaO enthält, die durch Waschen nicht fortgenommen werden können. Setzt man zur Lsg. so viel Weinsäure, daſs bei NH_3-Zusatz ein Nd. nicht eintritt, so kann man den Kalk sofort als Oxalat fällen.

Vf. löst 5 g Substanz unter beständigem Rühren in einer Abdampfschale in konz. HCl, verdampft zur Trockne, nimmt mit HCl auf, filtriert, verd. zu 500 ccm und fällt 50 ccm nach Zusatz von Weinsäure und NH_3 durch Ammonoxalat. Diese Abänderung zeigt gegen die erstgenannte Methode Differenzen von +0,32

—0,20% CaO. Der Kalkmd. enthält etwas Eisen, Thonerde und Mangan, andererseits ist Kalkoxalat in Weinsäure nicht völlig unl. Beide Fehler gleichen sich fast vollkommen aus, sobald nur wenige Zehntelprozent Mn vorhanden sind. Mit gröfserem Mn-Gehalte werden die gefundenen Werte immer höher und unbrauchbar, das geglühte CaO zeigt die Verunreinigung durch Mn mit seiner Färbung an. (Z. anal. Ch. **39**. 152—55. Mai.) Woy.

Ernest Dumesnil, *Berichtigende Notiz zur Mitteilung über den qualitativen Nachweis von Barium, Strontium und Calcium.* Vf. korrigiert einige Druckfehler in seiner früheren Mitteilung (Ann. Chim. Phys. [7] **20**. 125; C. **1900**. I. 1244), von welchen folgende in das Referat übergegangen sind: Z. 22 auf S. 1244 muſs heifsen statt 30 ccm: 50 ccm einer gesättigten NH_4Cl-Lsg. u. ca. 1 ccm NH_3. Z. 29 statt 20 ccm lies: 10 ccm. (Ann. Chim. Phys. [7] **20**. 288. Juni.) Hesse.

F. P. Veitch, *Bestimmung von Aluminium- und Eisenoxyd in natürlichen Phosphaten.* (Auszug aus einer der Columbia-Univ. vorgelegten These 1898.) Die Abhandlung beschäftigt sich mit der bekannten Methode, welche auf der Trennung des *Aluminiumphosphats* in salzsaurer Lsg. von Eisen und Kalk durch ein *Thiosulfat* und Ammoniumchlorid beruht, unter verschiedenen Bedingungen und in Ggw. verschiedener Salze.

Das genannte Verf. beruht auf der Unlöslichkeit des $AlPO_4$ in konz. neutraler Ammoniumchloridlsg.; das Natriumthiosulfat dient zur Herstellung der nötigen Neutralität. Als geeignetstes Waschwasser des gefällten $AlPO_4$ empfiehlt sich eine 5%ige Ammoniumnitratlsg. Bei Ggw. gröfserer Mengen Eisen und Kalk ist eine zweimalige Wiederholung der Fällung nötig. Fluor und SiO_2 müssen vor der Trennung entfernt werden, auch die Ggw. gröfserer Mengen Schwefelsäure verursacht einen entschiedenen Fehler, während Mn, Mg, K und Na nicht schaden. Auf diese Erfahrungen gründet sich alsdann Vf.'s Vorschrift. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 246—58. Mai. [22/3.] Chem. Lab. Agricult. Depart. U. S.) Ruff.

L. Blum, *Zur Bestimmung des Eisens in Puddelschlacken.* Bei der Eisenbestimmung in Puddelschlacken verursacht ein fast nie fehlender Gehalt an Vanadinsäure, sowohl bei der Permanganat-, wie der Zinnchlorürmethode, merkliche Fehler. Die Vanadinsäure kann bis zu 1% ansteigen. Völlig einwandfreie Resultate kann man nur nach der allerdings umständlichen gewichtsanalytischen Methode erlangen. Vf. neutralisiert die von SiO_2 befreite salzsaure Lsg. von 0,5 g Substanz, welche das Eisen als Chlorid enthalten muſs, mit Ammoncarbonat, verd. mit W., fällt sd. mit Ammonacetat, löst den Nd. in HCl und wiederholt die Fällung zur völligen Abscheidung von Mn. Der mit h. W. ausgewaschene Nd. wird in HCl gel., mit so viel Weinsäure versetzt, daſs durch NH_3-Zusatz kein Nd. entsteht; man fällt durch Schwefelammon und läſst längere Zeit in der Wärme absitzen. Schwefelvanadin bleibt in Lsg., FeS wird durch ein geräumiges Filter abfiltriert, mit schwefelammonhaltigem W. völlig ausgewaschen, in HCl gel., mit HNO_3 oxydiert, vom Schwefel abfiltriert und durch NH_3 gefällt. (Z. anal. Ch. **39**. 156—57. Mai.) Woy.

Anton Munkert, *Über Polierrot.* Vf. untersucht Polierrot in folgender Weise: 2 g Substanz werden bis zur völligen Lsg. mit konz. HCl gekocht, zur Trockne verdampft, mit S. aufgenommen, zu 250 ccm ausgewaschen, in 50 ccm die Schwefelsäure bestimmt, in 50 ccm Eisen, Thonerde, Kalk und Magnesia. Zur Bestimmung des Kupfers werden 10 g Substanz mit konz. HCl. zers., filtriert, das Eisenchlorid durch Natriumhyposulfit reduziert, das Kupfer als Sulfid gefällt und auf elektrolytischem Wege bestimmt.

Bei der Unters. eines Schleif- oder Polierpulvers wird das Material ohne weitere Zerkleinerung durch S. zers. und der S. unl. Teil mikroskopiert, wobei Glimmer,

Quarz, Feldspat etc. leicht unterschieden werden können. Angesichts des hohen Preises von Polierrot ist ein möglichst hoher Eisengehalt zu fordern und eine nachweisbar absichtliche Zumischung fremder Stoffe stets zu beanstanden. Drei vom Vf. untersuchte Proben Polierrot hatten folgende Zus. in Prozenten:

	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	CuO	SO_3	H_2O	Säureunlösl. Rückstand
I.	83,50	1,40	0,13	0,24	2,44	1,59	10,73
II.	93,65	0,49	0,19	—	2,24	1 07	2,31
III.	88,73	—	0,14	—	2,31	3,86	4,81

(Z. f. angew. Ch. **1900**. 592—93. 12/6. Chem. techn. Lab. der techn. Hochschule in München.) Woy.

Edmund H. Miller und **E. J. Hall**, *Beiträge zur Titration des Zinks mit Ferrocyankalium.* Vff. studierten den Einfluſs von HCl und verschiedener Salze auf die Bestimmung des Zinks mit Ferrocyankalium in saurer Lsg. unter Benutzung von Uranacetat als Indikator. Zu den Verss. diente eine 4,32%ige Ferrocyankaliumlösung und eine Zinkchloridlsg., die im Liter ca. 12 g Chlorzink und 40 ccm HCl, D. 1,2, enthielt. Je 50 ccm derselben wurden unter Zugabe der zu prüfenden S.- oder Salzmenge zu 200 ccm verd. und bei 80—90° titriert. Als Ende der Rk. galt das Eintreten einer leichten, aber deutlich wahrnehmbaren Braunfärbung bei Tüpflung auf Papier oder einem Porzellandeckel gegen eine gesättigte wss. Uranacetatlsg.

Bei Ggw. von 2 ccm HCl waren zur Hervorrufung der Endrk. auf Papier 0,3 ccm, auf Porzellan 0,35 ccm Ferrocyankaliumlsg. nötig. Mit steigender HCl-Menge wurde der Verbrauch gröſser, betrug z. B. bei 10 ccm HCl schon 0,85 ccm, bei noch gröſseren Mengen HCl wird die Endrk. ganz unsicher. 50 ccm Zinkchloridlsg. verbrauchten bei der angegebenen Arbeitsweise bei 2 ccm S., korrigiert 27,3 ccm Ferrocyankaliumlsg. Bei Ggw. von Zinksalzen wird der Einfluſs der HCl etwas vermindert, so bei 10 ccm HCl von vorher 0,85 ccm auf 0,7 bei Porzellantüpflung, auf 0,6 ccm bei Papier.

Magnesiumsulfat stört nach Moldenhauer (Chem.-Ztg. **15**. 223; C. **91**. I. 553) die Titration in ammoniakalischer Lsg. durch Mehrverbrauch von Ferrocyankalium infolge nicht völliger Löslichkeit des Magnesiumferrocyanids. In saurer Lsg. ist dessen Einfluſs zu vernachlässigen. Chlorcalcium erwies sich in Übereinstimmung mit der Beobachtung von Low (Journ. Americ. Chem. Soc. **16**. 552; C. **93**. I. 443) als störend, indem es Uranferrocyanid löst. Bei 0,5 g $CaCl_2$ beträgt der Mehrverbrauch 0,2 ccm, bei 5,0 g $CaCl_2$ 0,35 ccm. Chlorammonium beeinfluſst an und für sich nicht die Schärfe der Endrk., indem bei einem blinden Vers. auch bei seiner Ggw. die Endrk. nach 0,3 ccm Ferrocyankaliumzusatz scharf eintrat. Dagegen löst es das Zinkferrocyanid. Der Nd. ist zuerst grünlich weiſs und flockig, wird dann bei einem gewissen Ferrocyankaliumüberschuſs plötzlich bräunlich weiſs, anscheinend in dem Augenblick, wo $K_2Zn_3Fe_2(CN)_{12}$ völlig gebildet ist. Der zum Eintritt der Endrk. nötige Überschuſs war bei 10 g NH_4Cl 0,10—0,30 ccm, bei 20 g NH_4Cl 0,25—0,40 ccm Ferrocyankaliumlsg.

Aluminiumsulfat macht die Titration völlig unsicher und fast unmöglich, weshalb bei der Zinkerzanalyse die Entfernung des Kupfers durch Aluminiumblech in schwefelsaurer Lsg. nicht angängig ist. Benutzt man zur Kupferabscheidung Blei, so genügen 2 ccm HCl nicht, um Bleiferrocyanid in Lsg. zu halten, und es wurden bei Ggw. von 0,16 g Pb 0,45, bei Ggw. von 0,64 g Pb 9,50 ccm Ferrocyankaliumlsg. zu viel verbraucht. 6 ccm HCl genügen jedoch, um den Einfluſs des Bleies ohne

Störung der Richtigkeit zu beseitigen. Der Vers., das Bleiferrocyanid durch Natriumcitrat in Lsg. zu halten, scheitert daran, daſs dieses Salz auch Uranferrocyanid löst. Geringe Menge von Wismutnitrat, bis 0,04 g, sind nicht störend, dagegen sehr empfindlich $SbCl_3$. (School of Mines Quaterly **21**. 267—72. [2/4.] 30. Mitteilung vom Havemeyer Lab. Columbia University.) Woy.

E. D. Campbell, *Zur Darstellung von xanthogensaurem Kalium für Nickelbestimmungen.* Das von Vf. zusammen mit Andrews veröffentlichte Verf. (Journ. Americ. Chem. Soc. **17**. 125; C. **95**. I. 663) zur *Bestimmung von Ni* in Nickelstahl giebt nur bei sorgfältig bereitetem *xanthogensauren Kali* gute Resultate. Vf. giebt zu dessen Darst. folgende Vorschrift: Zu der kalt bereiteten, vom K_2CO_3 abgegossenen, absolut alkoh. Lsg. von KOH gieſst man allmählich unter Kühlung in Eiswasser den CS_2, filtriert den Nd. ab, wäscht ihn sorgfältig mit A. und Ä. und trocknet ihn bei 100°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 307—8. Mai. [23/4.] Univ. Michigan.) Ruff.

C. A. Peters, *Trennung u. Bestimmung des Quecksilbers als Oxalat.* Auf Grund einer langen Reihe von Verss. mit abgewogenen Mengen kommt Vf. zu folgenden Ergebnissen: Salpetersaures Quecksilberoxydul kann volumetrisch bestimmt werden, indem man das Quecksilber als Oxalat fällt und den Überschuſs des Fällungsmittels mit Permanganat bestimmt. Das gefällte Oxalat kann auch nach dem Trocknen über Schwefelsäure direkt gewogen werden. In Lsgg. mit 2—5% Salpetersäure von D. 1,15 können Quecksilberoxydulsalze quantitativ von kleinen Oxydsalzmengen getrennt werden. Sind etwa 0,12 g Quecksilber als Nitrat in 100 ccm W. vorhanden, so wird die Genauigkeit der Bestimmung nicht beeinträchtigt, wenn 12% jener Quecksilbermenge als Oxydsalz zugegen sind, und diese Menge kann bis auf 20% steigen, ehe sich erhebliche Fehler zeigen. Wird die vorhandene Quecksilberoxydulsalzmenge verdoppelt, so wird die Menge an Oxydsalz, welche zugegen sein darf, auf die Hälfte herabgedrückt. (Am. J. Science, Silliman [4] **9**. 401—6. Kent Chemical Laboratory of Yale University.) Hazard.

Charles Baskerville, *Über die Analyse titanhaltiger Eisenerze.* Vf. giebt eine detaillierte Vorschrift seines in Fragmenten bereits früher veröffentlichten, inzwischen bewährten Verfahrens, das zum Teil auf eigenen Erfahrungen (Journ. Americ. Chem. Soc. **16**. 427; C. **94**. II. 300) beruht, teils bekannte Methoden, dem Zweck entsprechend abgeändert, enthält. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 419—20. Mai. [20/4.] New-York.) Ruff.

O. Langkopf, *Über den Nachweis von Salicylsäure bei Gegenwart von Citronensäure.* Ein von einer renommierten Fabrik bezogener „garantiert naturreiner, haltbarer Citronensaft, aus frischen Früchten gepreſst" war klar, schwach gelblich, mit angenehmem Citronengeruch, D. 1,028, enthielt 7,63% Citronensäure u. 2,16 Vol. % A. Ein aus reifen Früchten vom Vf. selbst gepreſster Saft hatte D. 1,0434, 8,27% Citronensäure, 2,5% Zucker, A. nicht vorhanden. Handelsware aus unreifen Früchten hatte D. 1,03—1,035, 6—7% Citronensäure, 5—6% A. Der A. bildet sich durch Gärung des in frischem Safte vorhandenen Zuckers. Im ersten Safte gaben Chlorbarium und Ammonoxalat starke Fällungen, Silbernitrat eine schwache Trübung, während der selbst gepreſste Saft mit Chlorbarium und Silbernitrat kaum eine Trübung, mit Ammonoxalat gar keine Trübung zeigte. Hiernach scheint in jenem Prod. nicht Preſssaft als solcher, sondern aus Citronensaft abgeschiedene, dann wieder gelöste Citronensäure vorzuliegen.

Da der gekaufte Saft sich gut hielt, ein aus Citronensäure und Citronenessenz bereiteter, jenem völlig gleicher Saft bald Pilzb. zeigte, prüfte Vf. auf Konservierungsmittel, besonders Salicylsäure. Der gekaufte Saft gab mit Eisenchlorid eine Gelbfärbung, während durch Ausschütteln mit einer Mischung gleicher Volume Ä.

und PAe. Salicylsäure zu 0,1 % nachgewiesen werden konnte. Citronensäure verhindert also den direkten Nachweis von Salicylsäure mittels der Violettfärbung durch Eisenchlorid. Citrate, sowie Weinsäure haben die gleiche Wirkung. Ä. allein darf zur Ausschüttelung nicht genommen werden, da Citronensäure in ihm l. ist.

Vf. hält angesichts der Bezeichnung des Saftes als „Garantiert naturrein" den Zusatz von Salicylsäure für unstatthaft. Eine genügende Haltbarkeit des Saftes ist entweder durch Sterilisieren in kleinen, bald verbrauchten Flaschen oder durch Herstellung eines konz. Saftes zu erreichen. (Pharm. Centr.-H. **41**. 335—37. 7/6. Bremen.) Woy.

A. L. Emery, *Bodenhumus. Einige Fehlerquellen in analytischen Methoden.* An verschiedenen Kalifornischen und Hawaiianischen Böden fand Vf. Schwierigkeiten bei der Bestimmung des *Humus* und des *Humusstickstoffs*. Die Bestimmung des N durch Extraktion der Böden mit 4%igem Ätzkali ergab infolge von NH_3-Verlust aus den offenen Gefäßen zu niedrige Werte, und diejenige des Humus durch Extraktion des calciumfreien Bodens mit verd. Ammoniak, Trocknen bei 100° bis zu konstantem Gewicht, Veraschen und Wägen des Rückstandes, wobei die Gewichtsdifferenz als Humus berechnet wird, ergab infolge der sehr beträchtlichen Ammoniakabsorption aus der NH_3-Lsg. zu hohe Werte. — Um nun den ersten N-Verlust zu vermeiden, bringt Vf. den Boden in einen Trichter oder Vorstofs, in den ein Scheidetrichter mit der NH_3-Lsg. eingesetzt ist, und läfst das Extrakt direkt in verd. H_2SO_4 laufen; die Methode zur Humusbestimmung zu verbessern, ist dem Vf. nicht gelungen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 285—91. Mai. [21/4.] Ohland Co. Lab.) Ruff.

A. Fernau, *Tabelle zur Ermittelung der den gewogenen Milligrammen Kupferoxyd entsprechenden Kupfermenge.* Vf. hat eine Tabelle berechnet, welche in mg Kupferoxyd fortschreitend die entsprechende Menge Cu giebt, ferner eine zweite Tabelle, welche bei Bestimmung des Invertzuckers nach Herzfeld aus den gewogenen mg CuO die Prozente Invertzucker zu entnehmen gestattet. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **29**. 172—81.) Woy.

Johann Kovář, *Der heutige Stand der Bestimmung des Zuckers in der Rübe.* Zur Besprechung kommen die alkoh. Extraktion, die h. alkoh. Digestion und die h. wss. Digestion. Unter Mitteilung eines sehr umfangreichen Analysenmaterials, welches mehrere Kampagnen umfafst, giebt Vf. eine Zusammenstellung der Urteile anerkannter Fachleute über den Ausfall von Parallelunterss. nach obigen drei Methoden. Im Vergleich zur Extraktion wurden bei der wss. Digestion erhalten von Petermann +0,10 bis +0,45%, durchschnittlich +0,20%, von Claassen +0,2 bis +1,5%, durchschnittlich +0,65%. Kroecker fand im Berliner Vereinslaboratorium bis +1,3%, meist +0,3 bis +0,5%, Andrlík durchschnittlich +0,26%, Strohmer bis +0,8%.

Beim Vergleich der alkoh. Extraktion und alkoh. Digestion fand Petermann nach letzterer Methode etwas höhere Resultate, Kroecker gleiche, Müller und Ohlmer bis −0,18%, Lorenz bis höchstens −0,15%. Vf. fand bei der alkoh. Digestion immer etwas weniger Zucker, bis höchstens −0,20%, im Mittel −0,09%.

Vf. sucht den Grund der Differenzen zwischen den drei Methoden teils in dem Verhalten des Rübenmarkes, teils in der ungleichen Ausfällbarkeit von optisch aktiven Stoffen durch Bleiessig in alkoh. oder wss. Lsg. Als Korrektion für den Raum, den das gequollene Rübenmark im Kolben einnimmt, wird jener Raum angenommen, der dem Marke in völlig trockenem Zustande zukommt. Nach Scheibler verhält sich aber getrocknetes Rübenmark wie ein Anhydrid, verwandelt sich, in W. gebracht, in ein Hydrat und bindet W., wie ein Salz Krystallw. bindet. Je nach dem Gehalte des Rübenmarkes an derartigem Imbibitionsw. oder Kolloidw. werden

die Wasserdigestionszahlen wechseln. In diesem verschiedenen Gehalt an Quellungswasser liegt auch die Ursache, daſs zwei gleich zuckerreiche Rüben bei derselben Zerkleinerung und bei Anwendung desselben Druckes Säfte von verschiedenem Zuckergehalt liefern. Nach KROECKER bestimmt man den durch das Kolloidw. bedingten Fehler, indem man Rübenbrei einmal für sich, dann nach Zugabe bekannter Mengen Zucker polarisiert. Die im zweiten Falle erhaltenen Zahlen fallen höher aus, als rechnungsmäſsig unter Berücksichtigung des Zuckerzusatzes zu erwarten ist. Die ungleiche Höhe der Differenzen bei verschiedenen Rüben ist ein Beweis der Verschiedenheit des Gehaltes an Kolloidw.

In A. verhält sich das Rübenmark anders, eine Quellung findet nicht statt. Als Grundlage der Raumbemessung für das Mark dient auch hier die D. des völlig getrockneten Markes. Da die alkoh. Lsg. bei der Digestion aber nur eine Konzentration von 75% A. hat, so kann eine völlige Entwässerung des Markes in der Digestionsfl. nicht eintreten. Es lieſse sich daher erwarten, daſs auch die alkoholische Digestion höher als die Extraktion ausfällt. Thatsächlich ist sie immer etwas niedriger, wie auch die Polarisation nach Zuckerzusatz gegen die Rechnung zurückbleibt. Bei welken Rüben sind die Differenzen am gröſsten. KROECKER hat diese Erscheinung dadurch erklären wollen, daſs die Rübenmarkzellwände auf Zucker in alkoh. Lsg. denselben Einfluſs ausüben, wie Spodium in wss. Lsg., also Zucker absorbieren. POUPÉ hat konstatiert, daſs die Minderangabe mit dem Gehalte der Digestionsfl. an A. zunimmt.

In wss. Lsg unausgefällt bleibt Asparagin und kann einen Fehler bis +0,4% bedingen. Nicht völlig ausgefällt werden die Pektinkörper. Da sie nach HERZFELD zu ca. 0,18% im Rübensafte vorhanden sind und 3—4mal so stark polarisieren wie Zucker, so kann der durch ihre mangelhafte Ausfällung bedingte Fehler erheblich werden. Da diese Pektinkörper auch durch Kalk nicht völlig gefällt werden, kommen sie manchmal in hohen Quotienten des Saturationssaftes zum Vorschein, z. B. bei 93—94 Reinheitsquotienten. Die durch Raffinose und Invertzucker verursachten Fehler gleichen sich fast völlig aus.

Als Fehlerquelle in alkoh. Lsg. wird angeführt die Ggw. von Phytosterin, von anorganischen Salzen, ferner Ausfällbarkeit von Zucker durch Bleiessig. Da das Gesamtfett nur 0,20% ausmacht und sich hierunter nur ein Bruchteil an schwach links polarisierendem Phytosterin vorfindet, so ist die erste Fehlerquelle nur minimal. Salze erniedrigen in der That die Polarisation, aber nur in so kons. Lsgg., wie sie bei der Rübenanalyse nicht vorkommen. Ebenso wird Bleiessig bei der üblichen Arbeitsweise nicht in solchem Überschuſs zugesetzt, daſs er zuckerausfällend wirken könnte. Der Zusatz von 3 ccm Bleiessig zur Lsg. des Normalgewichts Zucker bewirkte eine Polarisationsverminderung von nur 0,1%.

Auf Grund seiner mehrjährigen Erfahrungen spricht sich Vf. ganz entschieden gegen die wss. Digestion aus. Als Normalmethode ist die alkoh. Extraktion zu bezeichnen. Die alkoh. Digestion giebt ihr gegenüber bei Anwendung von 85%igem A. Abweichungen von —0,05 bis —0,25%, im Mittel —0,10%. Eine gute Bestätigung des Wertes der Methoden giebt die Kontrolle des Fabrikbetriebes selbst. Am Schluſs einer Kampagne, in welcher die Unters. der Rüben aufs sorgfältigste vergleichsweise nach der wss. und alkoh. Digestion durchgeführt worden war, betrugen die unbestimmten Verluste nach ersterer 0,84%, bei letzterer 0,05% Zucker auf Rübe berechnet, während sie thatsächlich 0,25% betragen haben werden. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **29**. 182—209.) WOY.

Adolf Jolles, *Kleine Beiträge zur Methode der Harnuntersuchung I. Über die quantitative Bestimmung des Harnstoffes im Harne.* Die Methoden von KNOP und HÜFNER geben zu hohe Werte, da durch das Hypobromit neben Harnstoff auch

andere stickstoffhaltige Harnbestandteile zers. werden. Die Methode RIEGLER (Z. anal. Ch. **33**. 49; C. **94**. I. 399) hat einen prinzipiellen Fehler, weil die Salpetersäure des MILLON'schen Reagens sowohl auf die Harnsäure, wie die auf die Xanthinbasen unter B. von Alloxan u. Harnstoff einwirkt. Besser bewährt hat sich die BUNSEN'sche Methode in der Modifikation von PFLÜGER (Z. anal. Ch. **25**. 599), nach welcher aus dem Harn die störenden Bestandteile durch HCl- haltige Phosphorwolframsäure entfernt werden. Vf. hat sich mehrfach davon überzeugt, daſs auf diesem Wege die Harnsäure völlig abgeschieden wird.

Nach FREUND u. TÖPFER (Wiener klinische Rundschau **1899**. 371) wird der Harnstoff als in Ä. unl. Oxalat abgeschieden, indem man 5 ccm normal konz. Harn mit der gleichen Menge 95%igem A. auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft, mehrmals mit abs. A. unter Zerreiben des Nd. extrahiert, in ein Kjeldahlkölbchen filtriert, den A. im Wasserbade abdunstet, den Rückstand mit ca. 70 ccm gesättigter äth. Oxalsäurelsg. übergieſst, die äth. Lsg. vom Nd. durch ein Filter abgieſst und den Rückstand in mehreren Portionen im Kölbchen mit 60—80 ccm Ä. nachwäscht. Den Filterinhalt spült man in das Kölbchen zurück, macht nach Phenolphtaleïnzusatz deutlich alkal. und bestimmt den N nach KJELDAHL. Vf. hat die Genauigkeit dieser Methode bestätigt gefunden. Bei Titration der Oxalsäure findet man konstant etwas zu viel, 0,0049—0,0066 g, vermutlich infolge einer Mitausscheidung von Farbstoff oder anderen organischen Verunreinigungen.

Vf. hat diese Methode dadurch erheblich abgekürzt, daſs er den N im Azotometer bestimmt. Man filtriert den in gleicher Weise erhaltenen Nd. von Harnstoffoxalat ab, wäscht ihn mit Ä. oxalsäurefrei, trocknet bei 70—80°, löst ihn mit W. in das Schüttelgefäſs des Azotometers und zers. durch Bromlauge. Die Methoden FREUND & TÖPFER u. PFLÜGER stimmen für die Praxis genügend genau überein. Auch die PFLÜGER'sche Methode läſst sich auf ein vierstündiges Stehenlassen abkürzen, wenn man im Anfang die Fl. unter wiederholtem Umrühren auf dem Wasserbade etwa $^1/_4$ Stunde erwärmt und hierauf bei gewöhnlicher Temperatur stehen läſst. Vf. versetzt 10 ccm des filtrierten Harns in einem 100 ccm Kölbchen mit 30 ccm dest. W. und einer zur Fällung ausreichenden Menge HCl-haltiger Phosphorwolframsäure (100 ccm HCl, D. 1,124 + 900 ccm Phosphorwolframsäure 1 : 10), die man durch einen besonderen Vers. ermittelt, erwärmt $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade, läſst 4 Stunden stehen, füllt zur Marke, filtriert und bringt 25 ccm Filtrat in das Schüttelgefäſs, macht durch Lauge eben alkal. und zers. durch 30 ccm Bromlauge (250 ccm W., 100 g NaOH, 25 g Brom). Aus einer beigegebenen Tabelle kann man den Faktor entnehmen, mit welchem die abgelesenen ccm N unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur auf g Harnstoff im Liter Harn umzurechnen sind.

II. Über den Nachweis von Albumin im Harne. Ein sehr empfindliches Reagens auf Albumin, mit dem Mucin und Nukleoalbumin von Albuminspuren sicher zu unterscheiden sind, besteht aus 10 $HgCl_2$, 20 Bernsteinsäure, 20 NaCl und 500 dest. W., 4—5 ccm filtrierten Harns werden mit 1 ccm 30%iger Essigsäure angesäuert, 4 ccm des Reagens zugegeben und geschüttelt. Ein in denselben Mengenverhältnissen mit Essigsäure und W. versetzter Harn wird gegengehalten. Die Probe übertrifft die Ferrocyankaliumprobe erheblich an Schärfe. (Z. anal. Ch. **39**. 137—47. Mai. Chem. mikr. Lab. von Dr. M. und ADOLF JOLLES in Wien.) WOY.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Elektrochemie. **Friedrich Darmstädter**, Darmstadt, *Verfahren zur Oxydation organischer Substanzen mit Chromsäure im elektrolytischen Bad.* Die bekannte Regeneration der zu Oxydationszwecken vielfach verwendeten Chromsäure kann mit der Oxydation organischer Körper dadurch direkt verbunden werden, daſs man die Oxydation in dem elektrolytischen Bade vornimmt. Es lassen sich so z. B. *Chinon aus Anilin*, *Acetaldehyd aus Alkohol*, *Anthrachinon aus Anthracen*, *Phtalsäure aus Naphtalin* etc. in vorteilhafter Weise gewinnen. Unlösliche Substanzen werden zweckmäſsig in einem von dem Elektrodenraum z. B. durch ein Filtertuch oder Sieb getrennten Teil des elektrolytischen Bades untergebracht. Statt einen besonderen Teil des elektrolytischen Bades abzutrennen, kann man auch die zu oxydierende Substanz in einem besonderen Gefäſs unterbringen, das mit dem elektrolytischen Bade in direkter und steter Kommunikation steht. (Patentbl. **21**. 522. DRP. 109012. 13/1. 97.)

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim, und **Carl Messinger**, Budapest, *Verfahren zur elektrolytischen Behandlung von Nichtelektrolyten.* Das Verf. betrifft die elektrolytische Behandlung von Körpern, besonders organischen, welche die Elektrizität schlecht leiten, wie z. B. *Nitrobenzol*. Es wird in der Weise ausgeführt, daſs man den Nichtelektrolyten durch einen in einer Zelle als Kathode dienenden, porösen Leiter erster Klasse, wie z. B. Kohle, hindurchpreſst oder saugt. Infolge der dadurch bewirkten feinen Verteilung des Nichtelektrolyten in dem Leiter wird ersterer gewissermaſsen selbst zur Kathode, und der an derselben ausgeschiedene Wasserstoff tritt so mit dem Nichtelektrolyten in eine energische Rk. Eine Umlagerung des aus dem Nitrobenzol gebildeten *Phenylhydroxylamins* in Amidophenol findet hierbei nicht statt, während bei Anwendung eines Lösungsmittels wie konz. Schwefelsäure, welche man bisher bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols anwandte, diese Umlagerung zum groſsen Teil eintrat; andere Lösungsmittel, welche man bisher ebenfalls anwandte, beteiligen sich in anderer unliebsamer Weise an der Elektrolyse oder erhöhen die Spannung des erforderlichen elektrischen Stromes in unbequemer Weise. Alle diese Übelstände werden bei dem neuen Verf. vermieden. (Patentbl. **21**. 523. DRP. 109051. 4/10. 98.)

Henry Blumenberg jr., Wakefield, New-York, V. St. A., *Darstellung von Bleidioxyd.* Die Darst. von Bleidioxyd geschieht in der Weise, daſs man Bleioxyd auf einer wagerecht liegenden Metallplatte, die mit dem positiven Pol einer Elektrizitätsquelle verbunden ist, innerhalb einer durch elektrische Wirkung Sauerstoff abgebenden Lsg. (W. und Alkalisulfat oder verdünnte Schwefelsäure) in einem geeigneten Behälter lose ausgebreitet und über dem Bleioxyd, getrennt vom letzterem, eine annähernd wagerechte Platte in die elektrolytische Lsg. einhängt, welche mit dem negativen Pol der Elektrizitätsquelle verbunden ist. Beim Hindurchgang des Stromes durch das auf der Anode gelagerte Bleioxyd wird letzteres in Bleidioxyd verwandelt. (Patentbl. **21**. 627. DRP. 109823. 14/9. 98.)

Ernest Auguste George Street, Paris, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chromoxyd.* Das Verf., Chromoxyd elektrolytisch aus Alkalichromaten darzustellen, ist durch die Anwendung von Quecksilber als Kathodenmaterial gekennzeichnet. Hierdurch wird eine erhebliche Erhöhung der Ausbeute gegenüber der bisherigen elektrolytischen Darst. von Chromoxyd vermittelst Platinkathoden erreicht. Während des Vorganges bildet sich Natriumamalgam, welches die Chromsäure energisch zu Chromoxyd reduziert. Auch die bisher gebräuchliche Platinanode kann durch eine Quecksilberanode ersetzt werden, auf welcher sich sodann unlösliches Quecksilberchromat, welches sich durch bloſse Stromumkehrung in Quecksilber und Chromoxyd zerlegen läſst, bildet. (Patentbl. **21**. 569. DRP. 109824. 11/6. 99.)

Emil Hilberg, Berlin, *Elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung von Metallen aus ihren Halogenverbindungen.* Der Schmelzfluſs wird während der Zers. mit einer porösen, verhältnismäſsig starren und unverbrennlichen Deckschicht, die am zweck-

mäfsigsten aus Asbest besteht, abgedeckt. Gleichzeitig werden die sich entwickelnden Gase ununterbrochen abgesaugt. Hierdurch sollen plötzliche Gaseruptionen aus der Schmelze und die damit verbundenen Wallungen derselben vermieden werden. (Patentbl. **21**. 733. DRP. 110403. 5/2. 98.)

Paul Imhoff, Liverpool, England, *Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse.* Bei der Darst. von Bleichflüssigkeit, Chloraten etc. durch Elektrolyse von Alkali- und Erdalkalihaloiden in alkal. Lsg. treten grofse Stromverluste auf infolge von Nebenreaktionen; besonders macht sich eine weitgehende Wasserzersetzung störend bemerkbar. Um diese zu beseitigen, wird ein Zusatz einer alkal. Lsg. von solchen Oxyden, die sowohl als SS., wie auch als Basen fungieren können, z. B. Aluminiumoxyd, Siliciumdioxyd, Bortrioxyd und dergl. gemacht. Die Rkk., die der Darst. von Bleichsalz aus KCl bei Zusatz von Al_2O_3 zu Grunde liegen, kann man sich etwa so denken:

$$2KCl + 2H_2O = Cl_2 \text{ (Anode)} + 2KOH + H_2 \text{ (Kathode)}$$
$$\text{Kathode: } Al_2O_3 + 2KOH = 2AlO_2K + H_2O$$
$$\text{Anode: } 2AlO_2K + Cl_2 = KOCl + KCl + Al_2O_3$$

Durch den Zusatz von Aluminiumoxyd wird die Wasserzersetzung ganz wesentlich eingeschränkt und steigt ganz langsam an. Bei gleichen Bedingungen wurde ohne Zusatz von Aluminiumoxyd noch 4¼ Stunde 35,2 % des Stromes zur Wasserzersetzung verbraucht, mit Zusatz jedoch nur 12,4 %. (Patentbl. **21**. 712. DRP. 110420. 29/3. 98.)

Paul Imhoff, Liverpool, England, *Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse.* Ein grofser Übelstand bei der Elektrolyse von Alkalisalzen zwecks Gewinnung von Bleichflüssigkeiten, Chloraten und dergl. ist die Wasserzersetzung. Diese veranlafst eine unerwünschte chemische Rk., durch welche die bereits gebildeten Halogensauerstoffverbindungen zum grofsen Teil wieder durch den an der Kathode auftretenden Wasserstoff reduziert werden. Um diese Reduktion herabzusetzen, werden dem Elektrolyten lösliche Chromate in geringer Menge zugesetzt. Diese besitzen die Eigenschaft, gewissermafsen auf mechanische Weise, eine Abscheidung des Wasserstoffs zu bewirken, indem er in Gasform aus der Lsg. entweicht und ihm dadurch seine Reduktionskraft genommen ist. Es findet hierbei keine Reduktion des Alkalichromats statt, auch nicht vorübergehend, und infolgedessen genügt bereits ein verhältnismäfsig geringer Zusatz. Bei zwei unter gleichen Bedingungen unternommenen Versuchen wurden ohne Zusatz nach 20 Minuten schon 37,1 % des Stromes zur Reduktion verwandt, bei dem Chromatzusatz betrug dagegen der Stromverlust nach fast 5 Stunden 1,6 %. Erst wenn die Fl. einen hohen Gehalt an Halogensauerstoffsalzen erlangt hat, nimmt die Reduktion stark zu. (Patentbl. **21**. 712. DRP. 110505. 29/3. 98.)

W. C. Heräus, Hanau, *Verfahren zur Herstellung einer innigen Verbindung zwischen Platin oder Platinmetallen und nicht metallischen Körpern.* Die Verb. zwischen Platin oder Platinmetallen in Draht- oder Blechform einerseits und nichtmetallischen Körpern andererseits wird durch Aufschmelzen eines leichter schmelzbaren Metalles hergestellt. Die Berührungsstelle der zu verbindenden Teile wird mit einer Lsg. oder mit einem wss. Brei eines beim Glühen schwammiges Metall hinterlassenden Platin- oder Platinmetallsalzes befeuchtet und durch Erhitzen eine in die Poren des nichtmetallischen Körpers eindringende Schicht von Metallschlamm gebildet, so dafs das leichter schmelzbare Metall beim Aufschmelzen auf die Berührungsstelle sich auch mit dem metallisierten Ende des nichtmetallischen Körpers fest verbindet. (Patentbl. **21**. 763. DRP. 111012. 8/3. 99.)

Metalle. **Frederick William Martino** und **Frederick Stubbs**, Sheffield, *Verfahren zum Aufschliefsen von goldhaltigen Erzen oder Produkten.* Wenn die Edelmetalle in gebundenem Zustande sich befinden, z. B. in Verb. mit Tellur, so wird das Erz fein zerkleinert und innig in trockenem Zustande mit Calciumcarbid gemengt. Die Mischung wird dann angefeuchtet, und die Folge ist, dafs bei der Entw. des Acetylens Wasserstoffverbindungen der Metalloide entstehen, während das Edelmetall in freiem Zustande zurückbleibt. (Patentbl. **21**. 541. DRP. 109455. 24/12. 98.)

Schlufs der Redaktion: den 25. Juni 1900.

Billigste Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.
Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Die **Fabrikate** der Sanitäts-Porzellan-Manufaktur **W. Haldenwanger**

Abdampfschalen, Schmelztiegel, Kasserollen, Mörser etc. etc.

sind durch sämmtliche Handlungen chemisch-pharmaceutischer Apparate

zu **beziehen.**

Täglich 10000 Ltr. Magermilch suche ich bestmöglichst zu verwerten und bitte um praktische Vorschläge, die gern honoriert werden. Milchzuckerfabrikation ausgeschlossen.

Fabrikbesitzer H. Hormann, Hermannshausen b. Loccum.

Caseïn

mehrere Qualitäten besonders preiswerth.
D. Müller & Co., Hamburg.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von:

G. A. Hagemann

Studien über das Molecularvolumen einiger Körper.
58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1.20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.
12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0.60.

Ueber Wärme- und Volumänderung bei chemischen Vorgängen.
16 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0.60.

Die chemischen Kräfte.
23 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0.80.

Die Aggregatzustände des Wassers.
11 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0.60.

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Von **R. FRIEDLAENDER & SOHN** in **Berlin, NW., Carlstr. 11**

sind in sauberen und vollständigen Exemplaren zu beziehen:

Annalen d. Physik u. Chemie 1790—1895. Vollständige Reihe: Journal d. Physik v. Gren, Annalen d. Physik v. Gilbert, Poggendorff, Wiedemann, mit allen Supplem.-Bdn., Beiblättern u. Registern. Gutes Exemplar, in wohlerhaltenen Einbänden. ℳ 3600.—

Annales de Chimie et de Physique. Paris. Depuis le commencement en 1789 jusqu'en 1893 incl., les 6 séries avec toutes les tables, en 341 volumes. Exemplaire complet. ℳ 2400.—

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Vollständig von Beginn an, 1868—1898 incl., mit 3 Generalregistern. Geb. u. br. Originalausgabe (kein Nachdruck). ℳ 900.—

Einzelne Bände und Serien sind ebenfalls vorräthig.

Berichte über d. Versammlgn. der Vereinig. bayerischer Vertreter der angew. Chemie, herg. v. Hilger, Kayser, List u. a. J. 1884—1892. 9 Hefte. Nürnberg u. Berlin 1884—93. gr. 8. ℳ 24.—

Bulletin de la Société Chimique et Répertoire. Paris. 1858—1893 compl. ℳ 850.—

Chemical News, ed. by W. Crookes. Vol. 1—40. 1860—79. 4. bd. ℳ 280.—

Chemical Society. Memoirs and Proceedings of the Chem. Soc. 3 vols cplte. 1841—48. London. 8. Lwdb. ℳ 170.—

— Journal and Proceedings of the Chemical Society of London for 1870—1893 incl. With Index. ℳ 320.—

Chemisches Centralblatt. 1830—1897 incl. Vollständiges Expl. ℳ 680.—

Dingler's Polytechnisches Journal. Compl. von Beginn an. Band 1—260. 1820—1885. Mit allen Tafeln und Registern. (2000 ℳ.) gebd. u. brosch. ℳ 700.—

Forschungsberichte über Lebensmittel und forense Chemie. 4 Bde. complt. 1893—97. ℳ 45.—

Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie. Bd. 1—30. 1862—91 m. 3 Reg.-Bdn. Gebd. ℳ 225.—

Gazzetta Chimica Italiana. Vol. 1—24. 1871—94. (480 ℳ.) ℳ 250.—

Jacobsen's Chem.-techn. Repertorium. Jahrg. 1—22, m. 4 Reg. Berl. 1862 bis 1885. geb. (210 ℳ.) ℳ 80.—

Jahresbericht der reinen Chemie, von Staedel. 9 Bde. 1874—83. (112 ℳ.) ℳ 36.—

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, von Berzelius, Liebig, Kopp u. s. w. Von Beginn an: 1822—1885. 67 Bde. m. 4 Reg. geb. ℳ 680.—

Journal für praktische Chemie. Neue Folge von H. Kolbe und u. E v. Meyer. Bd. 1—54. 1870—1896 incl. Vollständig, gleichmässig gebunden. ℳ 450.—

Liebig's Annalen der Chemie, herausg. von Liebig u. Wöhler, mit Geiger u. Liebig's Magazin. Cmplt. 1822—1898 incl. mit allen Suppl.-Bdn. u. Registern. geb. Vollständ. Exemplar, in Originaldruck. ℳ 3500.—

Liebig u. Kopp: Jahresbericht der Chemie. Jahrg. 1—40. Giessen und Braunschw. 1847—1890 m. 3 Registerbdn. Cplt. geb. u. br. ℳ 620.—

Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie. Bd. 1—42, für 1855—1896. Mit 3 Registern. Cplt. (763 ℳ.) ℳ 440.—

Zeitschrift für Chemie, Physik u. s. w. Herausg. von Erlenmeyer, Kekulé, Cantor, Fittig u. A. 14 Bde. Cplt. 1858—71 incl. ℳ 320.—

Zeitschrift f. analytische Chemie v. Fresenius. Bd. 1—30. Jahrg. 1862—1891 m. Suppl. u. Registern. geb. ℳ 225.—

Zeitschrift für angewandte Chemie v. F. Fischer. 1887—97. ℳ 110.—

Zeitschrift f. physikalische Chemie herausgegeben von Ostwald und Van't Hoff. Bd. 1—25. 1887—98. ℳ 480.—

Zeitschrift des Vereins f. Rübenzuckerindustrie v. Scheibler u. Stammer. Bd. 1—48 m. 4 Regist. 1850—1898. Cplt. (2200 ℳ.) ℳ 1200.—

Zeitschrift, Neue, für Rübenzuckerindustrie von Scheibler, enthält alle Patentschriften etc. Bd. 1—41 incl. mit Reg. 1878—99. 4, mit vielen Tafeln. (1027 ℳ.) ℳ 185.—

Nr. 3. S. 153—232.

Chemisches Central-Blatt.

1900. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauer in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Haefcke in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Prag. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. Hermann Ebert u. Berthold Hoffmann, Versuche mit flüssiger Luft 153. — Erich Müller, Zur Frage nach dem Entladungspotential des Chlors 153. — André Brochet, Unmöglichkeit der primären Bildung des Kaliumchlorats etc. 153. — F. Quincke, Elektrolyse geschmolzener Salze 154. — Richard Lorenz, Zur Elektrolyse geschmolzener Salze 154. — J. H. Kastle, Wirkung sehr niedriger Temperaturen etc. 154. — W. N. Hartley u. Jas. J. Dobbie, Die ultravioletten Absorptionsspektren etc. 154. — W. N. Hartley, Jas. J. Dobbie und Photios G. Paliatseas, Eine Studie der Absorptionsspektren des o-Oxycarbanils etc. 155. — Eugen Englisch, Über den zeitlichen Verlauf der durch das Licht verursachten Veränderungen der Bromgelatine 155. — Gg. Heinrich, Das magnetische Verhalten von Alkoholen 156. — Hugo Freitag, Magnetische Suszeptibilität organischer Substanzen etc. 156. — Ph. A. Guye u. L. Friderich, Berechnungen, betreffend die Zustandsgleichungen für Flüssigkeiten 156. — Victor J. Chambers und Joseph C. W. Frazer, Über ein Minimum in der molekularen Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch gewisse Säuren und Salze 157. — Julius Bernstein, Chemotropische Bewegung eines Quecksilbertropfens etc. 157. — G Lunge u. J. Akunoff, Verhalten eines Gemenges von Benzoldampf und Wasserstoff zu Platin- und Palladiumschwarz 158.

Anorganische Chemie. A. Berg, Einwirkung der Jodide etc. auf die schweflige Säure 158. — James F. Norris u. Richard Mommers, Isomorphismus des Selens und Tellurs 158. — E. Péchard, Wirkung der Oxydationsmittel 159. — W. Vaubel, Über das fünfwertige Stickstoffatom 159. — J. H. Kastle und L. O. Beatty, Über die vermutete Allotropie des Phosphorpentabromids 159. — H. Le Chatelier, Ausdehnung der geschmolzenen Kieselsäure 160. — De Forcrand, Lösungswärme des Wasserstoffsuperoxyds etc. 160. — Berthelot, Bildung der Salpetersäure 161. — Henry E. Armstrong, Über Bach's Wasserstofftetroxyd 162. — Wm. French, Einfluss von fein zerteiltem Platin 162. — J. W. Brühl, Über Wasserstoffhyperoxyd 162. — Oechsner de Coninck, Zersetzung der Metallchloride 163. — E. Heyn, Die Theorie der Eisenkohlenstofflegierungen etc. 163. — Odin T. Christensen, Unterss. über Manganverbb. 164. — Fonzes-Diacon, Krystallinisches Manganselenid etc. 165. — W. Manchot und J. Herzog, Verhalten des Kobaltocyankaliums etc. gegen Sauerstoffgas 165. — E. Mascetti, Über Rhodanoxykobaltiake 165. — Albert Granger u. Gaston Didier, Über ein Nickelarsenid 166. — F. Bodroux, Über

zwei Polysulfide des Bleies und Kupfers 166; Über ein Chlorosulfid des Quecksilbers 166; Direkte Darstellung des Quecksilberjodids etc. 166. — S. M. Jörgensen, Zur Konstitution der Platinbasen 166.

Organische Chemie. George Druce Lander, Alkylierung vermittelst trockenen Silberoxyds etc. 167. — Paul Sabatier u. J. B. Senderens, Hydrogenation des Acetylens 167; 168. — Chavastelon, Einwirkung von Acetylen etc. 168. — E. Charon u. C. Paix-Séailles, Zersetzungsprodukt eines Glycerindijodhydrins 169. — B. Llaguet, Einwirkung des Äthylmerkaptans 169. — Einar Biilmann, Einwirkung von Allylalkohol etc. 170. — Julius Petersen, Elektrolyse der Alkalisalze der organischen Säuren 171. — T. Klobb, Synthese der α-Methyl-β-benzoylpropionsäure 172. — Einar Biilmann, Wasserfreie Akrylsäure 173. — A. Haller u. G. Blanc, Über die β-Phenyl- und β-Benzyl-β-alkyloxy-α-cyanakrylsäureester 173. — Arthur Lapworth, Kondensation von Crotonsäureäthylester mit Oxalsäureäthylester 173. — L. Bouveault, Über das Äthyloxalsäureanhydrid 174. — Richard Sidney Curtiss, Einwirkung von salpetriger Säure 174. — E. E. Blaise, Über die α-α-β-Trimethyl-β-oxyadipinsäure 175. — R. Thomas-Mamert und St. Weil, Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure 175; Kondensation des Ketipinsäureesters mit den o-Diaminen 175. — O. Doebner, Zur Kenntnis der Glyoxylsäure 177; Synthese der Phtalidtricarbonsäure etc. 177. — J. Tröger u. E. Ewers, Über alkylthiosulfonierte Acetessigester 178. — Yandell Henderson, Zur Kenntnis der Hexonbasen 179. — E. Schulze, Über das Arginin 179. — L. Lindet, Über das Verhältnis von Dextrose und Lävulose etc. 179. — Wilhelm Koenigs u. Eduard Knorr, Über einige Derivate des Traubenzuckers 179. — H. Rodewald und A. Kattein, Die spezifische Wärme der Weizenstärke etc. 180; Über natürliche und künstliche Stärkekörner 180. — H. Rodewald, Über Quellungs- u. Benetzungserscheinungen 180. — W. Muthmann und E. Schröder, Beobachtungen über Cyanselenverbb. 181. — Berthelot, Unterss. über die Isomerie der Sulfocyansäurederivate 182. — G. Frerichs und H. Beckurts, Zur Kenntnis der Rhodanessigsäuren 182. — Berthelot, Unterss. über die Harnsäurereihe 182. — Emil Fischer, Aromatische Derivate der Harnsäure 182. — R. Nietzki u. Wilhelm Petri, Über die Isopurpursäure 182. — Alfred Einhorn, Über neue Arzneimittel 184. — H. Kronberg, Zur Kenntnis der Friedel-Crafts'schen Reaktion 188. — Wilhelm Meves, Einwirkung von Cyan 188. — Henry L. Wheeler, Unterss. über die Natriumsalze der Amide 190. — W. Vaubel, Über das Phenylimid 191. — T. Klobb, Einwirkung von Phenylisocyanat etc. 191. — F. D. Chattaway, K. J. P. Orton u. W. H. Hurtley, Die Stickstoffchloride, die sich vom m-Chloracetanilid ableiten lassen, und ihre Umbildungen 191. — L. Rügheimer, Diazobenzolnitrat aus Nitrosophenylhydrazin 192. — R. Stollé und A. Benrath, Metallverbb. des Dibenzoylhydrazins etc. 192. — P. Cazeneuve, Über die organo-metallischen Cupro- und Merkuroverbb. des Diphenylcarbazons 192. — J. Emerson Reynolds, Unterss. über Siliciumverbb. 193. — Roland Scholl und Wilhelm Nörr, Einwirkung von Bromcyan auf Dimethyl- und Diäthylanilin 193; Einwirkung von Bromcyan auf Phenole 194. — C. A. Bischoff, Studien über Verkettungen. L. Die drei Natriumnitrophenolate 194; LI. Derivate von gechlorten und gebromten Phenolen etc. 196; LII. Derivate des Brenzkatechins 197; LIII. Derivate des Resorcins und Orcins 198; LIV. Derivate des Hydrochinons 199.

Physiologische Chemie. Em. Bourquelot und H. Hérissey, Die Reservekohlehydrate der Samen von Luzerne und Foenum graecum 200. — P. Mazé, Unterss. über die Rolle des Sauerstoffs bei der Keimung 200. — C. v. Seelhorst, Einfluss des Wassergehalts des Bodens 201. — Kobert, Derivate des Blutfarbstoffes 201. — L. Paira-Mall, Verdauung bei Vögeln 202. — Herm. Hildebrandt, Synthesen im Tierkörper 202.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. H. Causse, Gegenwart des Cystins u. Tyrosins in verdorbenen Wässern 203. — Michael Käss, Sterilisation von Wasser durch Jod etc. 203. — Schumburg, Darstellung keimfreien Trinkwassers 203. — Dunbar und G. Zirn, Beitrag zur Beurteilung der Anwendbarkeit des Oxydationsverfahrens für die Reinigung städtischer Abwässer 203. — Schmidtmann, Proskauer u. Stooff, Bericht über den Abbruch der Grofs-Lichterfelder Versuchsreinigungsanlage für städtische Spüljauche und die hierbei gemachten Beobachtungen 204. — Schmidtmann, Rückblick auf den Stand der Städteassanierung im verflossenen Jahre, insbesondere der Abwässerreinigung, und Ausblick in die voraussichtliche Weiterentwickelung 205. — Armand Gautier, Brennbare Gase der Atmosphäre: Luft der Städte 205. — O. Kröhnke, Reinigung der Milch 206. — A. Rössing, Über Fischkonserven 206.

Mineralogische und geologische Chemie. J. Thoulet, Fixierung des in Wasser suspendierten Thons etc. 207. — L. Milch, Über Kupferglanzzwillinge von Cornwall 207. — F. Rinne, Über Rubin und Chromverbb. 207. — E. Kaiser, Cerussit von Rheinbreitbach und Honef, Rheinprovinz 208. — W. Bodenbender, Wismutspat (cerhaltig) in Gangform 208. — J. Ch. Moberg, Zur Kenntnis des Steenstrupins 208. — H. W. Foote, Physikalisch-chemische Beziehungen zwischen Aragonit und Calcit 209. — J. H. van't Hoff und E. F. Armstrong, Unterss. über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers 210. — Al. Grimm, Über die Marienbader Rudolfs-Quelle 211. — Lepsius u. Schott, Der neue kohlensäurereiche Nauheimer Thermalsoolsprudel etc. 211.

Analytische Chemie. Gunner Jörgensen, Einige jodometrische Unterss. 211. — A. Astruc, Über Alkalimetrie und Acidimetrie in der volumetrischen Analyse 211. — L. v. Wissel, Vergleichende Stickstoffbestimmungen im Salpeter 212. — Frank K. Cameron, Bestimmung von Alkalicarbonaten in Gegenwart von Bicarbonaten 212. — H. Beermann, Kritische Studien über die neueren quantitativen Bestimmungsmethoden der Borsäure etc. 213. — E. Rupp, Jodometrische Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd 213. — Ch. Marie, Elektrolytische Bestimmung des Bleies etc. 213. — E. Rupp, Eine maßanalytische Bestimmungsmethode des Quecksilberchlorids 213. — P. Farup, Einfache u. genaue Methode zur quantitativen Bestimmung von Quecksilber im Harn 213. — L. Maillard, Kolorimetrische Bestimmung des Vanadiums 214. — Ed. Schär, Über die Natur der Klunge'schen Aloëreaktionen etc. 214. — M. Scholtz, Zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide etc. 214. — E. Pflüger, Die quantitative Bestimmung des Glykogens nach Külz und Pflüger hat Prof. E. Salkowski in seinem soeben veröffentlichten Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie falsch dargestellt 214. — J. Tröger u. W. Meine, Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers in diabetischem Harn 215. — Neumann-Wender und Georg Gregor, Neue Methode zur quantitativen Bestimmung des ätherischen Öles in Drogen und Gewürzen 215. — A. Partheil und J. von Velsen, Die Grundlagen der refraktometrischen Butteruntersuchung 215.

Technische Chemie. John G. A. Rhodin, Einige elektrolytische Prozesse zur Zersetzung von Alkalichloriden 216. — G. Giorgis und U. Alvisi, Natürliche und künstliche Puzzolane 216. — Camille Matignon, Die Metallurgie auf Grundlage des Aluminiums etc. 216 — A. D. Elbers, Herstellung u. Verwendung von schwefelfreier, mineralischer Wolle 218. — R. Meifsner, Neuere Unterss. über das Zähwerden der Weine 218. — O. Kellner, H. Peters, O. Zahn und A. Strigel, Unterss. über Rübenmelassen verschiedener Herkunft 218. — Karl Michel, Studien über den Brauprozefs 219. — Ernst Kramer, Chemische Unterss. der Weinsorten von Krain 220. — Y. Kozai, Chemische und biologische Unterss. über Sakebereitung 220. — Sigmund Stransky u. Alexander Gurwitsch, Das Ragosin-Destillationsverfahren 221. 222. — Hugo Ditz, Über Ölsäuren purum und purissimum 222. — R. A. Wischin, Verwertung der Abfallprodukte in der Mineralölindustrie 223. — E. Valenta, Zur Prüfung von Druckfarben auf Lichtechtheit 223. — R. C. Schüpphaus, Verfahren zur Sensibilisierung von Papier 223. — E. Valenta, Die Herstellung von Photographien auf Holz 224; Über Silberphosphatkollodionpapier, ein neues Kopierpapier 224. — Namias, Die Goldtonbäder 224. — A. A. Shukoff und N. S. Pantjuchoff, Über Paraffin in russischer Naphta 224. — Johann Bapt. Höhn, Die Herstellung von Kautschuksurrogaten aus Ölen 225. — Carl Hassack, Zur Kenntnis der künstlichen Seiden 226. — Fr. Frank, Benzin und Benzol 226. — H. C. Aspinwall, Rauchloses Pulver 226.

Patente 226.

Namenregister.

Abramson 198.
Agrozkin 199.
Akunoff, J. 158.
Alvisi, U. 216.
Armstrong, E. F. 210.
Armstrong, H. E. 162.
Aspinwall, H. C. 226.
Astruc, A. 211.
Beatty, L. O. 159.
Beckurts, H. 182.
Beermann, H. 213.
Benrath, A. 192.
Berg, A. 158.
Bernstein, J. 157.
Berthelot 161. 182.
Biilmann, E. 170. 173.
Bischoff, C. A. 194. 196. 197. 198. 199.
Blaise, E. E. 175.
Blanc, G. 173.
Bodenbender, W. 208.
Bodroux, F. 166.
Bourquelot, E. 200.
Bouveault, L. 174.
Brochet, A. 153.
Brühl, J. W. 162.
Cameron, F. K. 212.
Causse, H. 203.
Cazeneuve, P. 192.
Chambers, V. J. 157.
Charon, E. 169.
Chattaway, F. D. 191.
Chatelier, H. Le 160.
Chavastelon 168.
Christensen, O. T. 164.
Coninck, O. de 163.
Curtiss, R. S. 174.
Didier, G. 166.
Ditz, H. 222.
Dobbie, J. J. 154. 155.
Doebner, O. 177.
Dunbar 203.
Dunin-Salgustowski 200.
Ebert, H. 153.
Einhorn, A. 184. 185. 187. 188.
Elbers, A. D. 218.
Englisch, E. 155.
Ewers, E. 178.
Farup, P. 213.
Fischer, E. 182.
Fonzes-Diacon 165.
Foote, H. W. 209.
Forcrand, De 160.
Frank, F. 226.
Frazer, J. C. W. 157.
Freitag, H. 156.
French, W. 162.
Frerichs, G. 182.
Friderich, L. 156.
Gautier, A. 205.
Giorgis, G. 216.
Granger, A. 166.
Gregor, G. 215.
Grimm, A. 211.
Gurwitsch, A. 221. 222.
Guye, P. A. 156.
Haller, A. 173.
Hartley, W. N. 154. 155.
Hassack, C. 226.
Heinrich, G. 156.
Henderson, Y. 179.
Hérissey, H. 200.
Herr 196.
Herzog, J. 165.
Heyn, E. 163.
Hildebrandt, H. 202.
Hoff, J. H. van't 210.
Hoffmann, B. 153.
Höhn, J. B. 225.
Hurtley, W. H. 191.
Hütz, H. 188.
Jentschmen 196.
Jörgensen, G. 211.
Jörgensen, S. M. 166.
Kaiser, E. 208.
Käss, Michael 203.
Kastle, J. H. 154. 159.
Kattein, A. 180.
Kellner, O. 218.
Klobb, T. 172. 191.
Knorr, E. 179.
Kobert 201.
Koeniga, W. 179.
Kozai, Y. 220.
Kramer, E. 220.
Kröhnke, O. 206.
Kronberg, H. 188.
Lander, G. D. 167.
Lapworth, A. 173.
Lepsius 211.
Lindet, L. 179.
Llaguet, B. 169.
Lorenz, R. 154.
Lunge, G. 158.
Maillard, L. 214.
Manchot, W. 165.
Marie, Ch. 213.
Mascetti, E. 165.
Matignon, C. 216.

Mazé, P. 200.
Meine, W. 215.
Meifsner, R. 218.
Meves, W. 188.
Michel, K. 219.
Milch, L. 207.
Minski 199.
Moberg, J. Ch. 208.
Mommers, R. 158.
Müller, E. 153.
Muthmann, W. 181.
Namias 224.
Neumann-Wender 215.
Nietzki, R. 182.
Nörr, W. 193. 194.
Norris, J. F. 158.
Orton, K. J. P. 191.
Paira-Mall, L. 202.
Paix-Séailles, C. 169.
Paliatseas, P. G. 155.
Pantjuchoff, N. S. 224.
Partheil, A. 215.
Péchard, E. 159.
Petersen, J. 171.
Peters, H. 218.
Petri, W. 182.
Pflüger, E. 214.
Pfyl, B. 185. 187.
Preedit 195.
Proskauer 204.
Quincke, F. 154.
Reynolds, J. E. 193.
Rhodin, J. G. A. 216.
Rinne, F. 207.
Rodewald, H. 180.
Rössing, A. 206.
Rügheimer, L. 192.
Rupp, E. 213.
Sabatier, P. 167. 168.
Schär, E. 214.
Schmidtmann 204. 205.
Scholl, R. 193. 194.
Scholtz, M. 214.
Schott 211.
Schröder, E. 181.
Schulze, E. 179.
Schumburg 203.
Schüpphaus, R. C. 223.
Seelhorst, C. v. 201.
Senderens, J. B. 167. 168.
Shukoff, A. A. 224.
Ssyrotschkin 196.
Stielmann 200.
Stollé, R. 192.
Stooff 204.
Stransky, S. 221. 222.
Strigel, A. 218.
Thomas-Mamert, R. 175.
Thoulet, J. 207.
Tröger, J. 178. 215.
Valenta, E. 223. 224.
Vaubel, W. 159. 191.
Velsen, J. von 215.
Weil, S. 175.
Wengel 195.
Wheeler, H. L. 190.
Wischin, R. A. 223.
Wissel, L. v. 212.
Zahn, O. 218.
Zirn, G. 203.

Patent-Anmeldungen.

Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

„Der neben der Klassenzahl angegebene Buchstabe bezeichnet die durch die neue Klasseneintheilung vom 1. Juni d. J. ab eingeführte Unterklasse, zu welcher die Anmeldung gehört."

Klasse: 9. Juli 1900.

81. E. 6646. **Pergamentartiges Produkt,** Verfahren zur Überführung von Pflanzenfaserstoffen, insbesondere Baumwollgeweben in ein —. Erste Österreichische Sodafabrik, Hruschau. 21/10. 99.

85a. H. 22837. **Wasser,** Verfahren zur Enteisenung von —. Dr. Otto Helm, Danzig. 3/10. 99.

89c. P. 11502. **Zuckersäfte,** Verfahren zur elektrolytischen Reinigung von —. H. Palm (Michalecki & Co.), Wien. 17/4. 1900.

89c. V. 3444. **Zuckersäfte,** Verfahren zum Reinigen von — durch verkupfertes Zinkpulver. Albert Verley, Courbevoie b. Paris. 5/1. 99.

12. Juli 1900.

12k. M. 17203. **Gasgemische,** Einrichtung zur gleichmässigen Erhitzung von —. James Mactear, London, England. 30/8. 99.

121. G. 13408. **Salzsoole.** Verfahren zur Reinigung von —. von Glenck, Kornmann & Cie., Schweizerhalle b. Basel. 9/5. 99.

121. G. 13949. **Salzsoole,** Verfahren zur Reinigung

Klasse:

von —; Zus. z. Anm. G. 13408. von Glenck, Kornmann &, Cie., Schweizerhalle bei Basel. 8/9. 99.

22b. F. 12571. **Säurefarbstoffe,** Verfahren zur Darstellung blauvioletter — der o-Tolyldiphenylmethanreihe. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 20/1. 1900.

22d. A. 6821. **Farbstoff,** Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direkt schwarz färbenden —. Aktien-Gesellschaft f. Anilin-Fabrikation, Berlin. 6/12. 99.

22g. L. 14084. **Klebstoff,** Vorrichtung zum Auftragen von — auf Dichtungsstränge. Lyding & Reinhard, Osterode a. Harz. 10/8. 1900.

26a. F. 11640. **Wassergas,** Verfahren zur Erzeugung von — aus bituminöser Kohle. Dr. Emil Fleischer, Dresden-Strehlen. 24/2. 99.

57b. A. 6883. **Halogensilber-Emulsionen,** Verfahren zur Herstellung von —; Zus. z. Anm. A. 6330. Dr. Richard Abegg, Breslau und Karl Hellwig, Göttingen. 20/12. 99.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die **60 mm breite Petitzeile** 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

Caseïn

mehrere Qualitäten besonders preiswerth.

D. Müller & Co., Hamburg.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. Nr. 3. 18. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Hermann Ebert und **Berthold Hoffmann**, *Versuche mit flüssiger Luft.* In flüssige Luft eingehängt, nehmen sowohl Nichtleiter der Elektrizität (Siegellack, Glas, Holz, Gummi) elektrische Ladungen an, als auch Metallstücke, die an Kokonfäden befestigt wurden. Vff. weisen nach, daſs weder ein einfacher Voltaeffekt, noch Reifbildung, noch Verdampfung der flüssigen Luft die Elektrisierungsursache sein kann; vielmehr stellen die Verfasser fest, daſs dieselbe in den Beimengungen der flüssigen Luft zu suchen ist, da sie durch Filtrieren die beschriebene Fähigkeit verliert. Doch kann ihr dieselbe wiederum verliehen werden durch Zuführung von Feuchtigkeit (am einfachsten durch Anhauchen) zur ursprünglich eisfreien flüssigen Luft. Es ist also die Reibung des in der flüssigen Luft enthaltenen Eises, welche den eingetauchten Körper negativ elektrisiert, das Eis selbst aber positiv. In Übereinstimmung hiermit stehen FARADAY's u. SOHNCKE's Unterss., nach denen auch bei direkter Reibung Eis alle anderen Körper negativ ladet, was die Vff. betonen.

Die Vff. beschreiben eine *Eiselektrisiermaschine*, die durch einen Strom flüssiger Luft betrieben wird und eine dauernde elektrische Erregung liefert, solange flüssige Luft durch den App. flieſst.

Endlich setzen die Vff. ihre Beobachtungen in Beziehung zu meteorologischen Erscheinungen (Gewitterelektrizität, Polarlicht etc.), Schlüsse, die hier übergangen werden dürfen. (Stzgsb. Bayr. Akad. d. Wiss. **1900**. 107—19.) SOMMERFELDT.

Erich Müller, *Zur Frage nach dem Entladungspotential des Chlors.* Der Vf. hält es für möglich, daſs der für Normallsgg. von HCl beobachtete Zersetzungspunkt von 1,31 Volt herrührt von einer Depolarisation des Chlors, die dessen Entladungspotential erniedrigen würde. Über die Natur des Depolarisators werden keine bestimmten Angaben gemacht. Daſs auch die Gaskette Chlor-Wasserstoff 1,31 Volt elektromotorische Kraft besitzt, könnte davon herrühren, daſs hier nicht das Chlor Chlorionen, sondern die daraus entstandene unterchlorige Säure an der Anode Hydroxylionen bildet. Es werden Versuche mit glatten Elektroden angeführt, die es wahrscheinlich machen sollen, daſs das wahre Entladungspotential des Chlors höher liegt, und zwar bei solchen Werten, die der Summe der Bildungs- und Lösungswärmen des Chlorwasserstoffs entsprechen. Wenn bei der Entladung das Chlor durch Hydroxylionen depolarisiert wird, so können nur Säuren entstehen, unterchlorige S., Chlorsäure oder Überchlorsäure. Es ist aus diesem Grunde dem Vf. wahrscheinlich, daſs eine solche Depolarisation nur in saurer Lsg. vor sich gehen kann, so daſs die S. wenigstens für einen Moment existenzfähig ist. (Z. für Elektrochemie **6**. 573—78. 581—83. Dresden, anorganisch-chemisches Lab. 31/5. 7/6.) BODLÄNDER.

André Brochet, *Über die Unmöglichkeit der primären Bildung des Kaliumchlorats auf elektrolytischem Wege.* Vf. erbringt durch eine Reihe von Verss. den Nachweis, daſs bei der Elektrolyse von Alkalichloriden, entgegen der Hypothese von HABER u. GRINBERG (Z. anorg. Ch. **16**. 198. 329 u. 438; C. **98**. II. 1157. 1233 u. 1234), OETTEL (Z. f. Elektrochemie **5**. 1; C. **98**. II. 469), FÖRSTER, JORRE u.

MÜLLER (Z. f. Elektrochemie **6**. 74; C. **99**. II. 353), WOHLWILL (Z. f. Elektrochemie **5**. 52; C. **98**. II. 610) das Chlorat niemals in primärer Rk., sondern stets in sekundärer, aus intermediär entstandenem Hypochlorit gebildet wird, selbst in stark alkal. Fl. und auch dann, wenn das Hypochlorit nicht nachweisbar ist. Setzt man nämlich zu der zu elektrolysierenden Fl. eine genügende Menge Kobaltoxyd, so wird das gebildete Hypochlorit unter Entw. von O zerstört; es entsteht dann kein sekundäres Chlorat, und nur das in primärer Rk. gebildete Chlorat würde bestehen bleiben. Eine Fl., die in 125 ccm 20 g KCl und 4 g KOH enthielt, und die in 2 Amp.-Stunden 0,730 g = 48% $KClO_3$ lieferte, gab nach Zusatz von 1 g $CoCl_2$ in 7 Amp.-Stunden nur 0,09 g, anstatt 5,35 g $KClO_3$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1624—27. [11/6.*]. École de Phys. et de Chim. industr. Lab. f. Elektrochemie.) DÜSTERBEHN.

F. Quincke, *Notiz zur Elektrolyse geschmolzener Salze.* Die Thatsache, daſs bei der *Elektrolyse geschmolzener Salze* die Abscheidung des Metalls gegenüber der nach dem FARADAY'schen Gesetz zu erwartenden vermindert erscheint, hat Vf. (Z. f. Elektrochemie **4**. 52) 1. auf entstehende Gegenströme, 2. auf die steigende Leitfähigkeit zurückgeführt, indem erst bei einem gewissen inneren Widerstand brauchbare elektromotorische Kräfte zur Elektrolyse erzielt würden. In den Verss. von LORENZ (Z. anorg. Ch. **23**. 97; C. **1900**. I. 5) und HELFENSTEIN (Z. anorg. Ch. **23**. 255; C. **1900**. I. 642) sieht Vf. diese Ansichten in bester Weise gestützt. (Z. anorg. Ch. **24**. 220—21. Juni. [25/4.] Leverkusen.) RUFF.

Richard Lorenz, *Zur Elektrolyse geschmolzener Salze.* Zur vorstehenden Notiz bemerkt Vf., daſs seiner Ansicht nach seine Verss. keine Stütze für QUINCKE's Auffassung bilden können, indem diese zeigen, daſs auch bei sehr verschiedenem inneren Widerstand die Stromausbeuten stets gleich günstig (bis zu 99,8%) sein können, wenn nur für genügende Trennung des Kathoden- u. Anodenraums gesorgt ist, so daſs die kathodisch und anodisch ausgeschiedenen Stoffe sich möglichst nicht mischen können, wodurch Depolarisationen u. Stromverluste vermieden werden. (Z. anorg. Ch. **24**. 222—24. Juni. [8/5.] Zürich.) RUFF.

J. H. Kastle, *Über die Wirkung sehr niedriger Temperaturen auf die Farbe von Brom- und Jodverbindungen.* Vf. hat schon früher darauf aufmerksam gemacht, daſs die gelbe oder rote Färbung gewisser Brom- oder Jodverbb. nur daher rührt, daſs diese Verbb. selbst in festem Zustand etwas dissociiert sind, und daſs die Farbe einfach die des freien Halogens ist. Diese Annahme wird durch folgende Thatsachen gestützt: 1. Die Farbintensität der Halogene steht im umgekehrten Verhältnis zu ihrer chemischen Aktivität. — 2. Der Farbenwechsel leicht dissociierbarer Halogenverbb., wie Phosphorpentabromid beim Übergang durch den festen, fl. und dampfförmigen Zustand ist vollkommen kontinuierlich. — 3. Die am wenigsten beständigen Halogenverbb. sind am intensivsten gefärbt. — 4. Die Farbe der Halogenverbb. wird beim Erhitzen dunkler. Wenn die Farbe nur von der Dissociation herrührt, so müſsten die Verbb. bei sehr niedrigen Temperaturen heller werden. Thatsächlich ist dies der Fall, und z. B. Phosphorpentabromid, Jodoform etc. sind bei —190° vollkommen weiſs. Dieselbe Abnahme der Farbintensität wurde auch für zahlreiche andere Körper beobachtet. Die beiden Modifikationen des Quecksilberjodids verhalten sich auch bei niedriger Temperatur als zwei deutlich verschiedene Körper, die rote Varietät wird beim Abkühlen auf —190° orangegelb, die gelbe weiſs. (Amer. Chem. J. **23**. 500—5. Juni. [März.] State College of Kentucky. Lexington.) POSNER.

W. N. Hartley u. Jas. J. Dobbie, *Die ultravioletten Absorptionsspektren einiger Kohlenstoffverbindungen mit geschlossener Kette.* Die Vff. haben früher gezeigt, daſs Dimethylpyrazin, eine Substanz von bisher spektroskopisch noch nicht untersuchter

Gruppierung, ein Spektrum besitzt, dessen Absorptionsband sowohl breiter als auch beständiger ist, als beim Pyridin. Dies wurde aus der Analogie der Konstitution dieser Substanz mit der des Benzol und Pyridin vorausgesagt. Dies Resultat ist interessant in bezug auf die Frage nach der Konstitution der Cyanursäure (J. Chem. Soc. London **41**. 48). Während Pyridin die Gruppe ·C:N· einmal in der Benzolstruktur enthält, enthält Dimethylpyrazin dieselbe zweimal, u. die ursprünglich für Cyanursäure vorgeschlagene Formel enthält dieselbe dreimal. Demgemäfs sollten wir, wenn die Formel für Cyanursäure richtig wäre, erwarten, dafs dieselbe ein starkes Absorptionsband zeigen würde, das intensiver ist als beim Pyrazin. In Wirklichkeit ist aber von HARTLEY (Proceedings Chem. Soc. **15**. 46; C. **99**. I. 784) gezeigt worden, dafs Cyanursäure gar kein Absorptionsband zeigt.

Es wurden dann Proben von reinem Hexamethylen u. Tetrahydrobenzol untersucht, und es wurde gefunden, dafs dieselben viel stärker diaktinisch sind als Bzl. u. keine Spur von unterschiedlicher Absorption zeigen. Dies Resultat bestätigt eine Folgerung, die schon früher aus der Prüfung solcher Substanzen, wie Hexachlorbenzol und Piperidin gezogen worden ist, dafs mit der Reduktion des Benzolringes die Substanzen nicht mehr durch ein Absorptionsband charakterisiert sind, sondern durch ein kontinuierliches Spektrum, was eine weniger feste Form der Bindung im Kern der Kohlenstoffatome oder zwischen Kohlenstoff und Stickstoff anzeigt. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 129—30. 13/6.) POSNER.

W. N. Hartley, Jas. J. Dobbie und **Photios G. Paliatseas**, *Eine Studie der Absorptionsspektren des o-Oxycarbanils u. seiner Alkylderivate mit Bezug auf Tautomerie.* Zwei Äthylderivate des o-Oxycarbanils, $C_7H_5NO_2$, sind bekannt. Eins derselben wird direkt aus o-Oxycarbanil durch Kochen mit äquivalenten Mengen Jodäthyl und alkoh. Kalilauge dargestellt. Von diesem Äther nimmt man an, dafs er Laktamkonstitution hat, weil er beim Erhitzen mit Salzsäure W. aufnimmt und sich in Kohlensäure und Äthyl-o-amidophenolchlorhydrat zers. Der andere Äther, der durch Einw. von o-Amidophenol auf Imidokohlensäureester entsteht, liefert beim Behandeln mit starker Salzsäure Oxycarbanil und ist daher ein Laktim. Dieses chemische Verhalten läfst es unentschieden, ob o-Oxycarbanil selbst Laktam oder Laktimstruktur besitzt. Durch photographische Aufnahme der Absorptionsspektren der drei Verbb. wurde gefunden, dafs die Spektren des o-Oxycarbanils fast identisch sind mit denjenigen des Laktamäthers. Der Betrag der hauptsächlichen Absorption ist praktisch in beiden Fällen der gleiche, und das Absorptionsband, dass wohl ausgeprägt u. beständig ist, nimmt in den Spektren der beiden Substanzen die gleiche Stelle ein. Die Spektren des Laktimäthers zeigen einen kleineren Betrag an Absorption, und das Absorptionsband ist weniger beständig. Aus der Ähnlichkeit der Spektren von o-Oxycarbanil und des Laktamäthers folgt, dafs die Muttersubstanz in diesem Falle, wie beim Isatin und Carbostyril (J. Chem. Soc. London **75**. 640; C. **99**. I. 788) in Lsg. ketonische Struktur besitzt, oder dafs, wenn die Lsg. ein Gemisch der tautomeren Modifikationen darstellt, die Ketomodifikation weit über die Enolform vorherrscht. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 130—31. 13/6.) POSNER.

Eugen Englisch, *Über den zeitlichen Verlauf der durch das Licht verursachten Veränderungen der Bromgelatine.* Der photochemische Effekt hängt bei einer intermittierenden Belichtung nicht nur ab von der Anzahl der pro Sekunde eingeschalteten Pausen, sondern auch von der Dauer derselben. (Vgl. die früheren Unterss. des Vf.'s Arch. Phot. **1**. 260.) Vf. zeigt, dafs bei Konstanterhaltung der Gesamt- und Partialbelichtungszeit durch Vergröfserung der Pausendauer eine Abnahme des photochemischen Effekts bedingt wird, die er „Abklingungsverlust" nennt. Man kann andererseits aufser der Gesamtbelichtungszeit die Dauer der Pausen konstant

erhalten, aber ihre Anzahl variieren, in diesem Fall spricht Vf. von einem „Induktionsverlust"; nämlich auch hier entspricht der Vermehrung von Interruptionen eine Abnahme des photochemischen Effekts. Vf. hat den Abklingungsverlust α als Funktion der Nichtbelichtungszeit τ ermittelt und graphisch dargestellt. $\frac{d\alpha}{d\tau}$ wächst mit τ, bei Pausen von über 0,1 Sekunde tritt ein Wendepunkt der Kurve $\alpha = f(t)$ ein. Der Induktionsverlust ist kleiner als der Abklingungsverlust und wächst zugleich mit diesem an, doch nicht proportional. Für die erste dieser Beobachtungen giebt Vf. einen hypothetische Veranschaulichungen benutzenden Plausibilitätsbeweis. (Arch. Phot. **2**. 131—34. Stuttgart. Juni.) SOMMERFELDT.

Gg. Heinrich, *Über das magnetische Verhalten von Alkoholen.* 1. Sämtliche Alkohole zeigen Diamagnetismus. 2. Derselbe hängt von der Feldstärke H so ab, daſs bei einer und derselben Substanz mit wechselnder Feldstärke ihr Prod. in dem Molekularmagnetismus kM, also kMH konstant bleibt. 3. Dieses Prod. ist eine für verschiedene Alkohole individuelle, nicht rein additive, sondern konstitutive Konstante.

Folgende Werte wurden beobachtet für dieses Prod. aus Diamagnetismus k, Molekulargewicht M, Feldstärke H:

	kMH		kMH
Methylalkohol . . .	—0,185 ± 0,004	Isobutylalkohol . .	—0,541 ± 0,008
Äthylalkohol . . .	—0,296 ± 0,003	Trimethylcarbinol .	—0,482 ± 0,014
Norm. Propylalkohol	—0,392 ± 0,009	Isoamylalkohol . .	—0,599 ± 0,014
Isopropylalkohol . .	—0,409 ± 0,007	Dimethyläthyl-carbinol . .	—0,563 ± 0,011
Norm. Butylalkohol .	—0,520 ± 0,009		

Beobachtungsmethode nach QUINCKE und JÄGER (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien 106). (Stzgsb. Bayr. Akad. d. Wiss. **1900**. 33—36.) SOMMERFELDT.

Hugo Freitag, *Über die magnetische Suszeptibilität organischer Substanzen der aromatischen Reihe.* Die von GG. HEINRICH an Alkoholen erhaltenen Resultate (s. vorst. Ref.) wiederholen sich bei den untersuchten Fll. wörtlich. Folgende Werte wurden beobachtet für das Prod. aus Diamagnetismus k, Molekulargewicht M, Feldstärke H:

	kMH		kMH
Orthoxylol	—0,734 ± 0,006	Äthylbenzol. . . .	—0,675 ± 0,006
Metaxylol	—0,718 ± 0,010	Pseudocumol . . .	—0,823 ± 0,010
Paraxylol	—0,685 ± 0,014	Mesitylen	—0,773 ± 0,011

(Stzgsb. Bayr. Akad. d. Wiss. **1900**. 36.) SOMMERFELDT.

Ph. A. Guye u. L. Friderich, *Berechnungen, betreffend die Zustandsgleichungen für Flüssigkeiten. 1. Teil. Bestimmung der Konstanten a und b der van der Waals'schen Gleichung.* Da zwar für viele Stoffe hinreichende Beobachtungsdaten vorliegen, um die Konstanten a und b der VAN DER WAALS'schen Gleichung für sie zu berechnen, diese Resultate aber keineswegs genügend nach dieser Richtung ausgenutzt sind, unterziehen sich die Vff. dieser Arbeit des Umrechnens und stellen eine Tabelle zusammen, die im Auszug hier wiedergegeben sei:

Körper	T_c	P_c	a	b	Körper	T_c	P_c	a	b
			0,0	0,00				0,0	0,00
NH_3	403	114	82	162	HCO_2CH_3	487	59,3	236	384
NH_2CH_3	428	72	148	276	$HCO_2C_2H_5$	508	46,8	330	511
$NH(CH_3)_2$	436	56	198	362	$CH_3CO_2CH_3$	507	46,3	515	514
$NH_2C_2H_5$	450	66	178	316	$CH_3CO_2C_2H_5$	523	38,0	438	654
$N(CH_3)_3$	433,5	41	271	495	C_6H_5Cl	634	45	427	596
$NH_2C_3H_7$	491	50	286	460	C_6H_6	562	49	390	569
$NH(C_2H_5)_2$	489	40	359	576	$C_6H_5CH_3$	594	42	524	684
$N(C_2H_5)_3$	532	30	589	852	H_2O	637	195	1204	147
$NH(C_3H_7)_2$	550	31	611	855	HCl	325	86	704	174
$(CH_3)_2O$	403	57	165	328	SO_2	428	79	1345	251

Bei diesen Umrechnungen finden die Vff. rein empirisch einen numerischen Zusammenhang der Konstanten b mit dem kritischen Druck und der kritischen Temperatur; der aus dieser Gleichung sich ergebende Wert von b stimmt mit den aus den Versuchsergebnissen direkt berechneten sehr genau für fast alle in Betracht gezogenen Körper überein. Auf die Einzelheiten kann wegen ihres rein physikalischen Interesses hier nicht eingegangen werden, aus gleichem Grunde ebensowenig auf die Berechnungen der Vff., betreffend die Konstante R. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **9**. 505—36. [15/6.].) SOMMERFELDT.

Victor J. Chambers und **Joseph C. W. Frazer**, *Über ein Minimum in der molekularen Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch gewisse Säuren und Salze.* Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des W. durch gelöste Substanzen mußte bei Nichtelektrolyten theoretisch konstant sein, bei Elektrolyten mit wachsender Verdünnung anwachsen. Nun zeigt sich aber hierin bei manchen Substanzen eine Anormalität, indem manche Elektrolyte bei einer gewissen Konzentration ein Minimum der Gefrierpunktserniedrigung zeigen. Dagegen verlaufen bei denselben Substanzen die Kurven für die Leitfähigkeit völlig normal. Dies ist von JONES und CHAMBERS (Amer. Chem. J. **23**. 89; C. **1900**. I. 708) festgestellt worden, und haben diese beiden Autoren auch versucht, eine Erklärung dieser Anormalitäten zu geben, indem sie die B. komplexer Verbb. mit W. annehmen. Sie sprechen dabei die Vermutung aus, daß diese Eigenschaft der Körper in Zusammenhang stände mit ihrer Hygroskopizität. In vorliegender Arbeit werden nun andere hygroskopische Verbb. vom selben Gesichtspunkte aus untersucht, und zwar: Salzsäure, Phosphorsäure, Natriumacetat, Chlorzink, Strontiumjodid, Kadmiumjodid und Kupfersulfat. Thatsächlich zeigt sich bei allen diesen Substanzen das erwähnte Minimum ganz scharf ausgeprägt; nur beim Kupfersulfat ist es nicht sehr deutlich. Die obenerwähnte Erklärung gewinnt dadurch bedeutend an Wahrscheinlichkeit. (Amer. Chem. J. **23**. 512—20. Juni. [Januar.] Chem. Lab. of JOHNS HOPKIN's University.) POSNER.

Julius Bernstein, *Chemotropische Bewegung eines Quecksilbertropfens. Zur Theorie der amöboiden Bewegung.* Bei dem Vers. von PAALZOW gerät ein Quecksilbertropfen in oscillierende Bewegung, wenn er sich in einem flachen Schälchen unter verd. Schwefelsäure befindet, und neben ihm ein Krystall von Kaliumdichromat liegt. Es wird hierbei der dem Krystall zugelegene Teil des Quecksilbertropfens oxydiert, wodurch die Oberflächenspannung an diesem Teile des Tropfens vermindert wird. Dadurch, daß das gebildete Quecksilberoxyd von der Schwefelsäure aufgelöst wird, wird das Quecksilber wieder metallisch und die Oberflächenspannung erhöht. Infolge dessen fließt erst das Quecksilber nach dem Krystall hin und dann wieder zurück, wodurch die Oscillationen entstehen. Da nach QUINCKE (WIEDEMANN's Annalen **35**. 580) amöboide Bewegungen und ähnliche Kontraktionsvorgänge auf

Änderungen der Oberflächenspannung der lebenden Substanz gegen das umgebende Medium beruhen, hat Vf. versucht, durch Änderungen der Oberflächenspannungen eines Quecksilbertropfens eine Wanderung desselben zu bewirken. Dies gelingt sehr leicht, am besten dadurch, dafs ein Quecksilbertropfen in einer Schale mit flachem Boden mit Salpetersäure übergossen wird, und ein Krystall von Kaliumdichromat in einer Entfernung von einigen Zentimetern in die Schale gegeben wird. Bei dieser Vorwärtsbewegung ändert der Quecksilbertropfen seine Gestalt in unregelmäfsiger Weise, jedenfalls infolge der unregelmäfsigen Konzentrationsunterschiede der Fl. Die Bewegung des Quecksilbertropfens ist der eines lebendigen Individuums einfachster Organisation sehr ähnlich. (PFLÜGER's Arch. **80**. 628—37. Halle a. S.) SIEGFRIED.

G. Lunge und **J. Akunoff**, *Über das Verhalten eines Gemenges von Benzoldampf und Wasserstoff zu Platin- und Palladiumschwarz.* LUNGE und HARBECK haben eine Reihe von Verss. beschrieben, wonach die Addition von H zu Benzoldampf vermittelst der Kontaktwirkung von *Platinschwarz*, welche im Falle von H und Äthylen leicht von statten geht, nicht ausführbar sein sollte (Z. anorg. Ch. **16**. 26; C. **98**. I. 479). Einer Notiz von DREHSCHMIDT folgend, haben Vff. die Unters. wieder aufgenommen und dabei die Einw. sowohl von Platinschwarz, als auch von *Palladiumschwamm* auf ein Gemenge von Benzoldampf u. H studiert. Sie benutzten dabei im wesentlichen die bereits früher (l. c.) beschriebene Versuchsanordnung.

Die Vff. fanden, dafs bei Verwendung von Platinschwarz entsprechend der Gleichung $C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12}$, Kontraktion der Gasvolume eintrat, und zwar erheblich rascher bei 100°, denn bei gewöhnlicher Temperatur, dafs also offenbar *Hexahydrobenzol* gebildet worden war. Die Kontaktwirkung des Platins nimmt aber rapid ab, so dafs dasselbe binnen kurzem unbrauchbar wird, und Vff. erklären sich hierdurch ihre früheren negativen Resultate.

Bei Verwendung von Palladiumschwamm findet entsprechend der Gleichung $C_6H_6 + 2H_2 = C_6H_{10}$ gleichfalls Kontraktion der Gasvolume statt, und es ist deshalb hier die B. von *Tetrahydrobenzol* anzunehmen. — Verss., die B. hydrierter Benzole durch Darst. in Substanz positiv nachzuweisen, gelangen aber nur unvollständig infolge der kurzen Wirkungsdauer des Platinschwarzes, das sich zwar durch längere Behandlung mit reinem Wasserstoff wieder auffrischen liefs, aber doch viel zu wenig fl. Prodd. lieferte, um eine Trennung der hydrierten Prodd. von unverändertem Bzl. zu gestatten. (Z. anorg. Ch. **24**. 191—202. Juni. [25/4.] Zürich.) RUFF.

Anorganische Chemie.

A. Berg, *Über die Einwirkung der Jodide und der Jodwasserstoffsäure auf die schweflige Säure.* Bei lange fortgesetzter Einw. der Jodide oder der HJ auf SO_2 (vgl. PÉCHARD: C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1188; C. **1900**. I. 1198) verläuft die Rk. im Sinne folgender Gleichung:

$$3SO_2 + 2H_2O = S + 2H_2SO_4,$$

d. h. die zu Beginn entstandene gelbe Verb. zers. sich schliefslich in S, H_2SO_4 und HJ, bezw. Jodid. Auf diese Weise kann eine geringe Menge von HJ oder Jodid im Laufe einer gewissen Zeit eine grofse Menge von SO_2 zers. Licht und Wärme begünstigen die Zers. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 499—501. 20/6.) DÜSTERBEHN.

James F. Norris u. **Richard Mommers**, *Über den Isomorphismus des Selens und Tellurs.* Die Vff. weisen nach, dafs die Doppelbromide von Selen und Tellur mit Dimethylamin isomorph sind. Es werden folgende Salze beschrieben. $TeCl_4 \cdot 2(CH_3)_2NH \cdot HCl$. Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in A., unl. in Ä. $TeCl_4 \cdot TeOCl_2 \cdot$

$2(CH_3)_2NH \cdot HCl \cdot H_2O$. Gelbe Nadeln. $3TeCl_4 \cdot TeOCl_2 \cdot 4(CH_3)_2NH \cdot HCl \cdot H_2O$. Gelbe, rechtwinklige, säulenförmige Krystalle. $TeCl_4 \cdot 2TeOCl_2 \cdot 3(CH_3)_2NH \cdot HCl$. Grüne, kurze, prismatische Krystalle. $TeBr_4 \cdot 2(CH_3)_2NH \cdot HBr$. Die krystallographischen Eigenschaften sind schon beschrieben. (Amer. Chem. J. **23**. 486—94. Juni. [3/3.] Boston.) POSNER.

E. Péchard, *Wirkung der Oxydationsmittel auf die Alkalijodide.* Einw. von $NaJO_4$ auf NaJ: NaJ wird in der Kälte durch eine Lsg. von Natriumperjodat zers.; es entsteht freies Jod, und die Lsg. wird gegenüber Lackmus alkal. Die Fl. enthält, wie Vf. fand (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1453; C. **99**. II. 171), freies Jod, $NaJO_3$, gegen Lackmus alkal. reagierendes Dinatriumperjodat und überschüssiges NaJ, und zwar verläuft die Rk. im Sinne folgender Gleichung:

$$3NaJO_4 + 2NaJ + 3H_2O = NaJO_3 + 2JO_6Na_2H_3 + 2J.$$

Läfst man die Mischung von Natriumperjodat und NaJ, vor CO_2 geschützt, längere Zeit an der Luft stehen, so verschwindet allmählich die alkal. Rk. der Fl., indem das Jod in der Kälte langsam auf das Dinatriumperjodat nach folgender Gleichung reagiert:

$$2JO_6Na_2H_3 + 2J = 3NaJO_3 + NaJ + 3H_2O.$$

Einw. von Ozon auf KJ: Die Einw. des Ozons verläuft in der Weise, dafs zunächst KJO_4 gebildet wird, welches dann mit dem KJ im Sinne der oben angegebenen Gleichungen reagiert.

Bei der Einw. einer schwach angesäuerten H_2O_2-Lsg. auf KJ wird Jod frei, die Fl. nimmt eine alkal. Rk. an und entwickelt O. Wird die Fl. der Luft ausgesetzt, so verschwindet im Laufe eines Tages die alkal. Rk., und zugleich nimmt die Farbe des Jods ab. Erklären lassen sich diese Erscheinungen wie folgt. Zunächst oxydiert die saure H_2O_2-Lsg. das Jodid, und das frei gewordene Jod entspricht dem aktiven O der H_2O_2-Lsg. Nachdem die Fl. neutral geworden ist, verläuft die Rk. nach der ersten der oben angegebenen Reaktionsgleichungen, und die Fl. wird alkal. Gleichzeitig zers. sich das H_2O_2 in Ggw. des Dikaliumperjodats, und nach Ablauf eines Tages ist die Fl. durch die im Sinne der zweiten Reaktionsgleichung verlaufende Rk. neutral geworden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1705—8. [18/6.*]. Chem. Lab. d. l'École Normale sup.) DÜSTERBEHN.

W. Vaubel, *Über das fünfwertige Stickstoffatom.* Zu den Spekulationen LACHMAN's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1035; C. **1900**. I. 1067) über die Umstände, welche für die Fünfwertigkeit des Stickstoffs mafsgebend sind, bemerkt der Vf., dafs er fast die gleichen Gedanken schon früher (Stereochemische Forschungen, Band I. [1899.] Heft 2), und zwar in folgender Form ausgesprochen hat: „Das Stickstoffatom besitzt mindestens drei Valenzen, welche durch dasselbe Element oder Radikal gesättigt sein können; aufserdem besitzt es noch zwei andere Wertigkeiten, von denen jedoch nur noch eine fähig ist, ein den ersten drei gleiches Element oder Radikal zu binden. — Eine Hauptvalenz des Stickstoffatoms unterscheidet sich in charakteristischer Weise von den beiden anderen Hauptvalenzen." (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1713—14. 25/6. [7/6.] Techn Hochschule. Darmstadt.) STELZNER.

J. H. Kastle und **L. O. Beatty**, *Über die vermutete Allotropie des Phosphorpentabromids.* Die beiden bekannten Formen des Phosphorpentabromids verhalten sich gegen W. verschieden. Das gelbe Pentabromid geht erst in das weifse Oxybromid über, und dieses löst sich dann in W. zu einer farblosen Lsg. Das rote Bromid löst sich anscheinend ohne vorherige B. von Oxybromid und giebt eine Lsg. von der Farbe des Bromwassers. Letztere Lsg. giebt beim Schütteln mit CS_2 Brom ab. Diese Verschiedenheit läfst sich mit der Annahme zweier allotroper Modifika-

tionen nicht vereinen. Vf. weist nun nach, daſs die sogen. rote Modifikation gar kein Pentabromid, sondern *Phosphorheptabromid*, PBr_7, ist. Dasselbe entsteht, wenn man das gelbe Pentabromid mit der berechneten Menge Brom im zugeschmolzenen Rohr auf 90° erhitzt. Es bildet durchsichtige, rote, prismatische Krystalle. (Amer. Chem. J. **23**. 505—9. Juni. [April.] Lexington. State College of Kentucky.) POSNER.

H. Le Chatelier, *Über die Ausdehnung der geschmolzenen Kieselsäure.* Die Resultate früherer Bestimmungen des Ausdehnungskoeffizienten von amorpher SiO_2 waren insofern unsicher, als die amorphe Natur der benutzten SiO_2 nicht sicher nachzuweisen war. Neue Messungen an einer dem Vf. von MOISSAN zur Verfügung gestellten, geschmolzenen SiO_2 ergaben zwischen 0° und 1000° einen mittleren Ausdehnungskoeffizienten von 0,0000007. Die geschmolzene Kieselsäure besitzt demnach von allen bekannten Körpern den geringsten Ausdehnungskoeffizienten und muſs daher plötzlichen Temperaturänderungen widerstehen können. — Ein Zusatz von Alkalien u. Erdalkalien zu einem Gemisch von SiO_2 und Al_2O_3 im Verhältnis von $10\,SiO_2 \cdot Al_2O_3$ erniedrigt zwar den F. auf 1400° (Porzellanglasuren), erhöht aber gleichzeitig den Ausdehnungskoeffizienten. Vf. hat versucht, durch Verwendung von Li_2O bei der M. leichte Schmelzbarkeit und geringe Ausdehnung zu vereinigen. Er fand für ein Gemisch von der Zus. $10\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,Li_2O$ den F. 1200° und einen Ausdehnungskoeffizienten, der nur ein wenig höher ist, als der der geschmolzenen SiO_2, doch sind die erhaltenen Werte nicht ganz zuverlässig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1703—5. [18/6.*].) DÜSTERBEHN.

De Forcrand, *Lösungswärme des Wasserstoffsuperoxyds. Thermischer Wert der Hydroxylfunktion. Einfluſs des Wasserstoffs und Kohlenstoffs.* Vf. hat nach dem Verf. von HANRIOT u. WOLFFENSTEIN käufliches H_2O_2 destilliert und die Lösungswärme der einzelnen Fraktionen bestimmt.

Prozente H_2O_2	Formel	Lösungswärme
35,31	$H_2O_2 + 3{,}46\,H_2O$	+0,071 Cal.
42,66	$H_2O_2 + 2{,}53\,H_2O$	+0,093 „
55,16	$H_2O_2 + 1{,}54\,H_2O$	+0,099 „
65,38	$H_2O_2 + 1{,}00\,H_2O$	+0,310 „
85,93	$H_2O_2 + 0{,}3\,H_2O$	+0,403 „

Setzt man bei einer graphischen Darst. den Wert für 35,31% H_2O_2 = 0 und verlängert den Endpunkt der Kurve in gerader Linie bis 100 = 100% H_2O_2, so erkennt man, daſs diese Kurve zwei Hauptschnitte umfaſst, und zwar geht der eine von 0 bis 55,16% und der andere von 65,38% bis 100; beide Abschnitte verlaufen geradlinig. Von 55,16 bis 65,38% steigt die Kurve plötzlich, gerade als ob ein Hydrat von der Zus. $H_2O_2 + H_2O$ und der Bildungswärme +0,2 bis +0,3 Cal. existiere. Es folgt hieraus die Lösungswärme des wasserfreien, flüssigen H_2O_2 zu +0,460 Cal., woraus sich ergiebt:

H_2O_2 (flüssig) + aq. = H_2O_2 (gel.) . . . . . + 0,46 Cal.
H_2 (Gas) + O_2 (Gas) = H_2O_2 (flüssig) . . . . +46,84 „
H_2O (flüssig) + O (Gas) = H_2O_2 (flüssig) . . . −22,16 „

Es läſst sich die Schmelzwärme des H_2O_2 mit genügender Genauigkeit aus der des W. zu −2,70 Cal. berechnen. Dieser Wert ist gleich der Hälfte der Schmelzwärme des W. (−1,43 Cal.) plus der des Glycerins (−3,90 Cal.). Hieraus und aus einigen anderen bekannten, thermochemischen Daten erhält man den Wert:

H_2O_2 (fest) + Na_2 (fest) = H_2 (Gas) + Na_2O_2 (fest) . . 68,15 Cal.,

d. h. für jede der beiden OH-Gruppen des festen H_2O_2 +34,07 Cal. Vergleicht man diesen Wert mit denen, welche das W. (+31,19 Cal.) u. das Glykol ($1^1/_2$ Glykol = +31,32 Cal.) geben, und nimmt man an, daſs jedes mit OH verbundene Radikal oder Atom die Acidität der OH-Gruppe beeinfluſst, indem sie den Wert +34,07 Cal. vergröſsern oder verkleinern, so findet man: 31,19—34,07 = —2,88 Cal. als negativen Einfluſs des H, 31,32—31,19 = +0,13 Cal. als positiven Einfluſs des CH und hieraus +3,01 Cal. als Einfluſs des C, —2,75 Cal. als Einfluſs des CH_2 u. —5,63 Cal. als Einfluſs des CH_3. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1620—22. [11/6.*].) Düsterb.

Berthelot, *Über die Bildung der Salpetersäure bei den Verbrennungen von Wasserstoff.* Die Verbrennung des H wurde in zweierlei Weise ausgeführt. Man verbrannte entweder einen in eine O-Atmosphäre geleiteten H-Strom (fortschreitende Verbrennung, konstanter Druck), oder man mischte beide Gase zuvor und brachte das Gemisch in einer Bombe mit Hilfe des elektrischen Funkens zur Explosion (plötzliche Verbrennung, konstantes Volum). Verwendet wurden bei den Verss. O mit einem Gehalt von 7,3% N, atmosphärische Luft u. verschiedene Mischungen von O und N. — Zunächst wurde mit einem Gemisch von H und O gearbeitet, das möglichst dem Verhältnis von H_2 + O entsprach. Die Resultate waren indessen unsicher, Salpetersäure entstand meistens gar nicht oder nur in äuſserst geringen Mengen, und die B. der S. wurde stark durch den geringsten Überschuſs des einen oder des anderen Gases beeinfluſst. Vf. hat daher von vornherein einen beträchtlichen Überschuſs, bald von H, bald von O, verwendet und dabei den Druck und den N-Gehalt des Gasgemisches variiert. — Bei einem Überschuſs von H unter konstantem Volum trat keine B. von HNO_3 ein. — Bei überschüssigem O, konstantem Volum und gleichbleibender Zus. des Gasgemisches wächst die Menge der bei der Verbrennung des gleichen Gewichts H gebildeten HNO_3 in regelmäſsiger Weise mit dem Druck. Die Menge der HNO_3 steigt fast auf das Doppelte, wenn der Druck um das Zehnfache zunimmt, sie ist bei der Verbrennung von H bedeutend höher, als bei der Verbrennung des Kohlenstoffs und S im O unter dem gleichen Druck.

Verss. unter konstantem Druck wurden in der Weise ausgeführt, daſs man entweder beide Gase durch eine Knallgasgebläselampe leitete, das Gemisch beim Austritt aus dem Brenner entzündete, und es mit kleiner Flamme in einem mit O gefüllten Gefäſs verbrennen lieſs, oder indem man H in der Mitte eines mit O gefüllten Gefäſses verbrannte. Die Salpetersäurebildung war eine bedeutend geringere in dem Fall, wo beide Gase vor der Verbrennung gemischt wurden. Die nach dem zweiten Verf. ausgeführten Verbrennungen lieferten sehr ungleiche Resultate. — Eine Versuchsreihe mit überschüssigem O, bei der das Verhältnis zwischen O u. H wechselte, dasjenige zwischen O und N dagegen gleich blieb, und das Volum konstant war, ergab folgende Resultate. Vergröſsert man steigend die O-Menge, wobei natürlich der Druck proportional zunimmt, so wächst die HNO_3-Menge sogar ein wenig schneller, als die absolute Menge des N im Gasgemisch zunimmt. Die B. der HNO_3 erreicht indessen bald ein Maximum, nimmt dann rasch wieder ab und wird in dem Augenblick fast gleich Null, wo die O-Menge des Gasgemisches etwa fünfmal gröſser geworden ist, als die des H.

Eine weitere Versuchsreihe umfaſst die Verbrennungen von Gasgemischen, in denen der N-Gehalt wechselt. A. Mischung von Luft und O, Volum konstant: Die HNO_3-Menge wächst mit zunehmendem N-Gehalt. Bei einem Gemisch von 1 Vol. H, 1,7 Vol. O u. 1,3 Vol. N, welches unter einem Gesamtdruck von 16 Atm. stand, trat die gröſste Menge N in Rk. Auf 1 g verbrannten H's wurden 1,07 g HNO_3 gebildet, woraus sich ein Verhältnis von $60H : 1N = 30H_2O : 1HNO_3$, bezw. $30H_2O : 1NO$ ergiebt. — B. Mischung von H und Luft, Volum konstant: Die B. von HNO_3

hört auf bei Ggw. von etwa 5 Vol. Luft auf 1 Vol. H, etwas unterhalb des Punktes, wo in Ggw. von überschüssigem O die B. von HNO_3 ebenfalls zum Stillstand kommt. — C. Verbrennung ist Luft, Druck konstant: Die HNO_3-Menge, die bei dieser Art von Verbrennung entsteht, ist bedeutend geringer, wenn die Verbrennung im Luftstrom erfolgt, als wenn sie im O-Strom vor sich geht. — Wegen der Einzelheiten vergleiche das Original. — Vf. knüpft an die hier gewonnenen Resultate eine Reihe von theoretischen Betrachtungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1662—77. [18/6.*].)
DÜSTERBEHN.

Henry E. Armstrong, *Notiz über Bach's Wasserstofftetroxyd.* BACH (S. 13) hat angegeben, dafs die Flüssigkeit, die durch Mischen einer Lsg. von Wasserstoffperoxyd mit Schwefelsäure erhalten wird, Wasserstofftetroxyd enthält. Er gründet diese Behauptung auf die Beobachtung, dafs, wenn der Betrag von Permanganat, der durch die Lsg. entfärbt wird, mit dem Betrag an Sauerstoff, der entwickelt wird, verglichen wird, letzterer bedeutend gröfser ist, als er sein würde, wenn nur Wasserstoffsuperoxyd vorhanden wäre. BACH hat jedoch vergessen, die Existenz der Überschwefelsäure in einer solchen Lösung zu berücksichtigen. In allen seinen Versuchen, sowohl bei denjenigen, in denen Palladiumwasserstoff oxydiert wurde, als auch bei denjenigen mit Peroxyden, wurde ein grofser Überschufs Normalschwefelsäure zugefügt. Die Lösung wurde dann mit Permanganat titriert und der abgegebene Sauerstoff gesammelt und gemessen. Um das Gas auszutreiben, wurde die Fl. nach der Titration einige Minuten geschüttelt. Es ist fraglich, ob nicht in diesen Fällen durch Oxydation der Schwefelsäure etwas Überschwefelsäure entstanden ist (siehe die Arbeit von LOWRY und WEST S. 84) und der oben erwähnte Mehrbetrag an Sauerstoff von dieser herrührt. BACH betrachtet die Thatsache, dafs andere wasserentziehende Mittel aufser Schwefelsäure, z. B. Chlorwasserstoff, beim Mischen mit Wasserstoffsuperoxyd ähnliche Wirkungen zeigen, wie das CARO'sche Reagens, als Beweis dafür, dafs Wasserstoffsuperoxyd durch Wasserentziehung in Tetroxyd umgewandelt wird: $3H_2O_2 = H_2O_4 + 2H_2O$. In Wirklichkeit sind jedoch die Wirkungen des CARO'schen Reagens nur solche, wie sie für Wasserstoffsuperoxyd in Ggw. stark wasserentziehender und hydrolysierender Agenzien zu erwarten sind. Um dieselben zu erklären, ist es nicht notwendig, die Existenz eines neuen spezifischen Agens anzunehmen. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 134. 13/6.) POSNER.

Wm. French, *Einfluſs von fein zerteiltem Platin auf die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff.* Vf. zeigt mit Hilfe eines eigens dazu konstruierten App., dafs *feinzerteiltes Platin* allein, d. h. ohne Mitwirkung von H_2O oder anderen Elektrolyten, nicht im stande ist, die Vereinigung von H u. O bei gewöhnlicher Temperatur herbeizuführen, auch scheint die Vereinigung dieser Gase — wenn nicht sorgfältig getrocknet — durch Licht beeinflufst zu werden. Danach scheint die *katalytische Wirkung* des Platinschwammes nur in Ggw. eines Elektrolyten aufzutreten u. darf nicht durch „Oberflächenwirkung" des Platins erklärt werden. (Chem. News **81**. 292—94. 22/6. Bury.) RUFF.

J. W. Brühl, *Notiz über Wasserstoffhyperoxyd.* Zu der Abhandlung von BACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1506; C. **1900**. II. 14) bemerkt Vf., dafs der von ihm aus ätherischer *Wasserstoffhyperoxydlösung* isolierte Körper seiner Eigenschaften wegen nicht Acetylsuperoxyd sein kann, wie BACH meinte, u. dafs BACH's Verss., durch Darst. eines Wasserstoffoxyduls (H_4O) Vf.'s Hypothese von der *Tetravalenz des Sauerstoffs* zu widerlegen, durch ihren negativen Erfolg keineswegs zu solchem Schlusse berechtigen können.

Eine wichtige Stütze für die genannte Hypothese und für seine Hyperoxydformel des $H_2O_2 = HO{\equiv}OH$ sieht Vf. darin, dafs nach CALVERT das H_2O_2 eine

aufserordentlich hohe Dielektrizitätskonstante (92,8) besitzt u. frei ist von elektrischer Absorption, Thatsachen, die Vf. als notwendige Folgen der Annahme obiger, ungesättigter u. hydroxylfreier Hyperoxydformel vorausgesagt hatte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1709—10. 25/6. [5/6.] Heidelberg.) RUFF.

Oechsner de Coninck, *Über die Zersetzung der Metallchloride.* Seine diesbezüglichen Unterss. fortsetzend (S. 91), hat Vf. weiterhin die Einw. der Tierkohle auf verd. wss. Lsgg. von $HgCl_2$, $CdCl_2$, $AlCl_3$ und $SnCl_4$ studiert und aufserdem neue Verss. mit der verd., wss. Lsg. von $FeCl_3$ angestellt. — Eine frisch bereitete Lsg. von *Quecksilberchlorid* wurde durch Tierkohle ziemlich schnell absorbiert, doch entstanden im Filtrat, selbst nach einer grofsen Zahl von Filtrationen, durch H_2S und NH_4SH noch reichliche Ndd. — Eine frisch bereitete Lsg. von *Kadmiumchlorid* ist sehr beständig gegen Tierkohle, desgleichen eine solche von *Aluminiumchlorid.* Eine Lsg. von *Zinntetrachlorid* wird dagegen durch Tierkohle unter B. von Oxychlorid schnell zers., welch' letzteres schliefslich völlig zurückgehalten wird. — Eine verd., 14 Tage alte Lsg. von *Eisenchlorid*, die während dieser Zeit dem diffusen Licht und 3 Stunden vor dem Vers. den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt war, lieferte bei der ersten Filtration ein opalisierendes, mit NH_4SH sofort reagierendes Filtrat, nach der zweiten Filtration eine kaum noch opalisierende Fl., in der NH_4SH erst nach einiger Zeit eine sehr geringe Fällung hervorrief. Nach der dritten Filtration war das Filtrat völlig klar und gab mit NH_4SH keinen, mit $AgNO_3$ dagegen einen reichlichen Nd. Das Verhalten der Eisenchloridlsg. läfst sich erklären, wenn man annimmt, dafs die Tierkohle wie ein Dialysator wirkt und die Fl. zu einer gegebenen Zeit ein in HCl gel., modifiziertes Eisenoxyd oder -hydrat enthält. Die Tierkohle hält allmählich die Eisenverb. zurück, während die HCl das Filter ungehindert passiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1627—28. [11/6.*] Montpellier. Chem. Inst. d. Fakultät d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

E. Heyn, *Die Theorie der Eisenkohlenstofflegierungen nach Osmond u. Roberts-Austen.* Das einfache Verf. von OSMOND. Änderungen des Energieinhalts (Umwandlungspunkte) erstarrender und erstarrter Legierungen während des Abkühlens durch exakte Beobachtung von Temperatur und Zeit aufzufinden und in Kurven aufzuzeichnen, wurde von ROBERTS-AUSTEN dahin verbessert, dafs die Aufzeichnung selbstthätig geschieht, indem ein von dem Spiegel des Pyrometergalvanometers reflektierter Lichtstrahl durch eine gleichmäfsig weiterbewegte photographische Platte aufgefangen wird. Indem er einen Platincylinder von derselben Gröfse wie denjenigen der zu untersuchenden Legierung gleichzeitig unter denselben Bedingungen erkalten läfst und dessen Thermoelement dem ersten entgegenschaltet, ist es ihm möglich, bei dem gleichmäfsigen Temperaturgefälle des Platincylinders Unregelmäfsigkeiten in der Erkaltung der Legierung besonders deutlich hervortreten zu lassen.

Die mit diesem App. an Eisenkohlenstofflegierungen gewonnenen Ergebnisse hat ROBERTS-AUSTEN zu einem grofsen gemeinschaftlichen Kurvensystem vereint, das für die verschiedenen Kohlenstoffgehalte einerseits die Erstarrungspunkte (E.), andererseits die Haltepunkte während des Erkaltens enthält. Die Deutung dieser Kurven beschäftigt den gröfseren Ueil der Abhandlung.

Aus den Kurven ist ersichtlich, dafs bis zu einem Gehalt von 4,3% der E. durch zunehmenden C-Gehalt regelmäfsig erniedrigt wird, doch tritt von 1,2% C an bei gleichbleibender Temperatur von 1130° ein zweiter Erstarrungspunkt auf, der bei 4,3% C mit dem ersten zusammenfällt (1130°). Bei noch höherem C-Gehalt als 4,3% C zeigen sich wieder zwei verschiedene EE. Die Erklärung giebt ROBERTS-AUSTEN, wie folgt: Der erste E. der Legierungen bis 4,3% C entspricht dem Ausscheidungspunkt eines Teils des Fe, das bis zu 1,2% C in fester Lsg. (Fe_c) zu

halten vermag; der Rest der C haltigen M. bleibt fl., reichert sich aber durch obige Fe-Abscheidnng an C an und erstarrt schliefslich bei ca. 1130° unter Zerfall in die beiden Bestandteile: feste Lsg. mit 1,2% C (Fe_c) und Graphit (Gr.). Über 4,3% C krystallisiert erst Graphit aus, der als Garschaum aufsteigt, bis auch hier bei 1130° die zurückbleibende M. zu einem Gemenge Fe_c + Gr erstarrt.

Manches bleibt dabei freilich unerklärt, so z. B. die gänzliche Verhinderung einer Abscheidung von Gr durch rasche Abkühlung, und es bleibt die Möglichkeit, eine weitere noch hypothetische Erstarrungslinie für die Abscheidung eines Gemenges von Fe_c mit Cementit (Carbid) anzunehmen, in welchem bei weiterer Abkühlung Fe_c in Cementit und Perlit zerfällt. Eine Stütze kann diese Hypothese in dem Kleingefüge der weifsen Eisensorten finden, das neben harten Cementitadern mit Perliteinschlüssen (*C*) die weichere Füllmasse des Perlits (*P*) zeigt. (s. Fig. 18.) Bei weiterer Abkühlung der bereits erstarrten Eisenkohlenstofflegierungen treten einige getrennte, deutlich ausgeprägte Haltepunkte auf, deren Kurvenzüge einerseits der Abscheidung des Ferrits aus der festen Lsg. Fe_α, andererseits derjenigen des Carbids selbst (als Cementit) und derjenigen der eutektischen Mischung Ferrit und Cementit entsprechen, welch' letzterer krystallographisch als Perlit bezeichnet wird. Diese Haltepunkte erklären sich am besten durch die Annahme der Existenz dreier allotroper Modifikationen des Eisens, die als α-, β- und γ-Form unterschieden werden; von diesen existiert die α-Form bei gewöhnlicher Temperatur, während sich der Übergang der γ-Form in die β-Form bei nahezu kohlenstofffreiem Eisen bei gegen 900° vollzieht. Die Haltepunkte werden durch höheren Kohlenstoffgehalt aber wesentlich geändert oder verzögert, so dafs z. B. bei Legierungen mit 0,8% C die feste Lsg. von C in γ-Eisen (Martensit) sich ohne weiteres in α-Eisen (Ferrit) und Cementit spaltet, also Perlit bildet, während Legierungen mit weniger als 0,35% C drei Haltepunkte zeigen: Beim ersten Punkt findet eine Ausscheidung von β-Eisen aus der festen Lsg. von C, bezw. Carbid in γ-Eisen statt, beim zweiten beginnt der Übergang des β-Eisens in α-Eisen, beim dritten tritt Zerfall der übrig gebliebenen festen Lsg. von C, bezw. Carbid in γ-Eisen in ihre Lösungsbestandteile: α-Eisen (Ferrit) und Cementit, also wieder Perlitbildung ein.

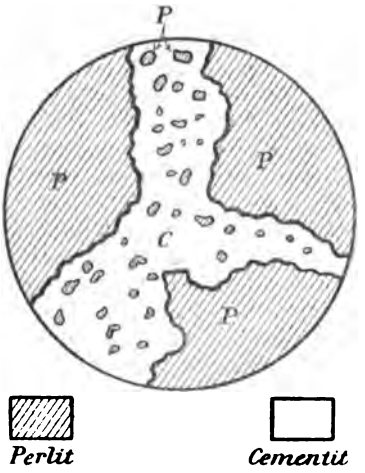


Fig. 18.

Diesen sekundären BB. entspricht auch die innere Beschaffenheit der häufig in Hohlräumen beobachteten, in Form von Tannenbaumkrystallen (anscheinend Oktaëderskeletten) auftretenden primären Krystalle. Deren Schliff zeigt durchaus kein einheitliches Gefüge, sondern ein Gemenge von Ferrit und Perlit, welche sekundäre BB. aus der ursprünglich den Krystall bildenden festen Lsg. von C in Eisen sind. (Stahl u. Eisen **20**. 625—36. 15/6.) RUFF.

Odin T. Christensen, *Untersuchungen über Manganverbindungen.* Seine früheren Unterss. über Manganverbb. wieder aufnehmend, beschreibt Vf. das *Ammoniumpermanganat*, dessen Darstellung und Zersetzung unter verschiedenen Bedingungen. Zur Darstellung des Salzes in gröfseren Mengen giebt er eine Vorschrift, die

auf der Umsetzung von Kaliumpermanganat mit Salmiak in Ggw. eines grofsen Überschusses des letzteren beruht; ein Erhitzen der Lagg. über 70° ist danach zu vermeiden. Um das Salz völlig kaliumfrei zu erhalten, mufs es nochmal erst aus starker Salmiaklösung und dann aus reinem W. umkrystallisiert werden. Was die Zers. des Salzes anbelangt, so erfolgt dieselbe bei der Aufbewahrung in der Sommerwärme unter W. im Laufe einiger Monate unter B. von Ammoniumnitrat und höheren Manganoxyden in Pseudomorphosen nach Ammoniumpermanganat; dabei tritt der Geruch nach Stickoxyden auf. Die Prodd., welche bei trockener Aufbewahrung bei 25—27° im Laufe von drei Monaten oder bei 43—46° in einigen Tagen entstehen, sind dieselben; ebenso diejenigen beim Kochen mit W. Durch Erwärmen mit Ammoniakwasser wird das Salz unter Entw. von N und B. von Ammoniumnitrit, wenig Ammoniumnitrat und höheren Manganoxyden zers., durch Erwärmen mit verd. HNO_3 erhält man Manganhyperoxydhydrat der Zus. $22MnO_2 \cdot MnO \cdot 28H_2O$ und wasserfrei $Mn_{23}O_{45}$. Dieselbe Verb. liegt auch all den bei obigen Zers. sich bildenden höheren Manganoxyden zu Grunde; nur das beim Erwärmen mit Ammoniak erhaltene Oxyd gehört einer niedrigeren Oxydationsstufe des Mangans an. Bringt man das Salz durch Schlag oder Erhitzen zur Explosion, so tritt ein Geruch nach Ozon und Stickoxyden auf. (Z. anorg. Ch. **24**. 203—19. Juni [27/4] Kopenhagen.) Ruff.

Fonzes-Diacon, *Über ein krystallinisches Manganselenid und über ein Oxyselenid.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 503—5. — C. **1900**. I. 1012.) Düsterbehn.

W. Manchot und **J. Herzog**, *Über das Verhalten des Kobaltocyankaliums und der Chromoverbindungen gegen Sauerstoffgas.* Die Sauerstoffmenge, welche bei dem Übergang von *Kobalto-* in *Kobalticyankalium* aufgenommen wird, ist, wie Vff. fanden, bei raschem Reaktionsverlauf doppelt so grofs, als der folgenden Gleichung entspricht:

$$8KCy + 2CoCy_2 + H_2O + O = 2K_3CoCy_6 + 2KOH.$$

In der Lag. läfst sich Wasserstoffsuperoxyd nachweisen, u. zwar findet sich am Schlusse der ganze absorbierte O in Form von H_2O_2 in der Lag. noch vor. — Beim Erwärmen konz. Kobaltocyankaliumlsgg. unter Lichtausschlufs wird H entwickelt, und zwar ebenso viel, als beim ersten Vers. O aufgenommen wurde. (Durch nascenten H wird Kobalticyanid aber auch leicht wieder reduziert.) — Auch *Chromsalze* gehen unter Entw. von H in Chromisalze über; die B. von H_2O_2 läfst sich aber bei Zutritt von O hier nicht nachweisen, wie auch die O-Aufnahme nur der von der Theorie geforderten entspricht.

Vff. schliefsen aus diesen Beobachtungen, dafs bei der ersten Rk. ein Gleichgewichtszustand zwischen der Zers. von W. durch Kobaltocyanid u. der umgekehrten Rk. eintritt, bei welchem die Entfernung des einen Reaktionsprod. (H) in Form von Wasserstoffsuperoxyd (durch zutretenden O) eine sehr rasche und fast vollständige Umwandlung zur Folge hat, so dafs also die Absorption des O als ein sekundärer Vorgang aufzufassen ist. Bei den Chromoverbb. erfolgt die direkte Einw. des O so rasch, dafs die nebenher verlaufende Zers. des W. unter H-Entw. durch das Chromosalz nur einen geringen Betrag erreichen kann.

Auch beim Eisenhydroxydul erfolgt die Absorption des O durch direkte Einw. des O unter Spaltung des Moleküls, ohne dafs H_2O_2 dabei gebildet wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1742—48. 25/6. [13/6.] Göttingen.) Ruff.

E. Mascetti, *Über Rhodanoxykobaltiake.* Durch Oxydation einer ammoniakal. Kobaltlag. bei Anwesenheit von Rhodanammonium durch Luftsauerstoff entstehen schwarzgrüne Verbb., die zu der Klasse der *Oxykobaltiake* gehören. — $Co_2O_2(NH_3)_{10} \cdot (SCN)_4$, aus Kobaltosulfocyanat und Rhodanammonium in ammoniakalischer Lsg.

Schwarze Krystalle. — $Co_2O_3(NH_3)_{10}\cdot(SCN)_2(NO_3)_2$, aus Kobaltnitrat statt Kobaltsulfocyanat, sonst wie oben; schmutzig olivgrüne Krystalle. — Aus Kobaltsulfat und Rhodanammonium in ammoniakal. Lsg. bildete sich gleichfalls die obige schwarze Verb., die nur Spuren H_2SO_4 enthielt. (Z. anorg. Ch. **24**. 188—90. Juni. [2/5.] Rom.) RUFF.

Albert Granger u. **Gaston Didier**, *Über ein Nickelarsenid.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 506—7. — C. **1900**. I. 1012.) DÜSTERBEHN.

F. Bodroux, *Über zwei Polysulfide des Bleies und Kupfers.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 501—2. — C. **1900**. II. 24.) DÜSTERBEHN.

F. Bodroux, *Über ein Chlorosulfid des Quecksilbers.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 502—3. — C. **1900**. II. 24.) DÜSTERBEHN.

F. Bodroux, *Über die direkte Darstellung des Quecksilberjodids und Quecksilberjodürs in krystallinischer Form auf nassem Wege.* Bringt man eine geringe Menge Jodäthyl oder Jodmethyl mit einer überschüssigen, konz. Lsg. eines Quecksilberoxyd- oder -oxydulsalzes zusammen, so krystallisiert Quecksilberjodid, bezw. Quecksilberjodür aus. Die beste Ausbeute giebt Merkuriacetat und Jodmethyl, bezw. Merkuronitrat und Jodäthyl oder Jodmethyl. Zur Darst. des krystallinischen, roten Jodids verwendete Vf. 200 g einer 5%ig., wss. Merkuriacetatlsg. und 5 g Jodmethyl. Die Krystallisation begann nach 20—30 Minuten; zunächst schieden sich einige Krystalle der gelben Modifikation und darauf in reichlicher Menge die Tafeln des roten Jodids aus. Zwecks Darst. des Quecksilberjodürs wurde eine k. gesättigte, wss. Merkuronitratlsg. mit einigen Grammen Jodäthyl oder Jodmethyl versetzt und geschüttelt. Nach 1—2 Minuten trübte sich die Fl. und schied sodann die gelben, spiegelnden Blättchen des Jodürs ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1622—24. [11/6.*] Poitiers. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

S. M. Jörgensen, *Zur Konstitution der Platinbasen.* (II. Mitteilung.) In einer Einleitung über die geschichtliche Entw. von BLOOMSTRAND's Theorie der Metallammoniaksalze wendet sich Vf. gegen die von P. KLASON geäufserte Ansicht, dafs BLOMSTRAND diese Theorie auf BÖDEKER's Formel für Platodiamminchlorid (siehe nebenstehend) gegründet habe. Er führt weiter aus, dafs die von GRIMM vertretenen Ansichten in Wirklichkeit diejenigen KOLBE's waren, und dafs A. W. HOFMANN zuerst die ammoniakreichen Metallammoniakverbb. als Ammoniumsalze auffafste, in denen das Radikal Ammonium eben den Wasserstoff im Ammonium vertreten habe. Im weiteren beschäftigt er sich mit ZEISE's *Platosemiäthylen-* u. COSSA's *Platosemiammin-salzen*, zeigt, dafs das von COSSA erhaltene Kaliumplatosemiamminchlorid, $KCl\cdot Cl\cdot Pt\cdot NH_3Cl\cdot H_2O$, genau wie ZEISE's Kaliumsalz, $KCl\cdot ClPt\cdot C_2H_4\cdot Cl\cdot H_2O$, zusammengesetzt ist, nur dafs es NH_3 statt C_2H_4 enthält, u. stellt im Folgenden experimentell die weitgehende Analogie beider Verbb. fest, die sich auch in deren Rkk. äufsert u. deren analoge Konstitution wahrscheinlich macht.

$$N\begin{cases}H_3\\pt\end{cases}\Big\}Cl \qquad N\begin{cases}pt\\H_3\end{cases}\Big\}Cl$$

Zur Darst. von *Zeise's Säure*, $HCl\cdot Cl\cdot Pt\cdot C_2H_4Cl$, erwärmt man nach Vf. vorteilhaft 10 g kryst. Natriumplatinchlorid mit 100 ccm absol. A. auf dem Wasserbade ca. 10 Stdn., wobei alles Kochsalz als solches abgeschieden wird. — *Platodiammin-platosemiäthylenchlorid*, $Pt<^{NH_3NH_3\cdot Cl\cdot ClPtC_2H_4Cl}_{NH_3NH_3\cdot Cl\cdot ClPtC_2H_4Cl}$, durch Zusatz von Platindiamminchlorid zu obiger S. als glänzend krystallinischen, anfangs volumin6sen, später sehr schweren Nd. von nicht gut entwickelten Krystallen. Er stellt das Platodiamminsalz von ZEISE's S. dar; wl. in k. W., läfst sich aus h. normaler HCl um-

krystallisieren, wird aber durch Kochen mit reinem W. oder im Lichte zers. Aus diesem Salz können durch einfache Umsetzung mit Ammonium- und Kaliumplatinchlorür unter Abscheidung des Magnussalzes das ZEISE'sche *Ammonium-* u. *Kaliumplatosemiäthylenchlorid* gewonnen werden, die beide isomorph, monoklin, optisch zweiaxig und in W. ll. sind und mit 1 Mol. aq. krystallisieren.

Platodiamminplatosemiamminchlorid (COSSA) erhält man nach Vf. am besten durch Erhitzen von 2 g Platosemidiamminchlorid mit 130 ccm normaler HCl auf dem Wasserbade während 30—36 Stdn. und Zusatz einer wss. Lsg. von Platodiamminchlorid. Durch Zers. des Platodiamminsalzes mit Ammoniumplatinchlorür erhielt Vf. das *Ammoniumplatosemiamminchlorid*, $NH_4 \cdot ClClPtNH_2Cl \cdot H_2O$, und in analoger Weise auch das Kaliumsalz. Beide Salze krystallisieren in glänzenden, orangeroten, rhombischen Prismen, sind ll. in W. und krystallisieren mit 1 Mol. aq.

Mit Silbernitrat setzen sich die COSSA'schen Salze in konz. Lsg. entgegen dessen Angaben um, indem sich durch einfache Vertauschung von K, resp. NH_4 und Ag Silberplatosemiamminchlorid, $AgClClPtNH_2Cl$, als gelblicher Nd. bildet, welches sich durch Behandeln mit verd. Lsg. von NH_4Cl in das NH_4-Salz zurückverwandeln läfst. In verd. Lsg. scheint sich das Ag-Salz unter B. von AgCl mit 1 Mol. mehr $AgNO_3$ umzusetzen. — Ähnlich, wenn auch nicht so deutlich erkennbar, bilden auch ZEISE's Salze ein Silbersalz, und sein Chloridum platina inflammabile dürfte nicht $ClPt \cdot C_2H_4Cl$, sondern die freie S. $HCl \cdot ClPt \cdot C_2H_4Cl$ sein.

Zum Schlufs giebt Vf. noch Vorschriften zur Darst. von *Platosemidiamminchlorid* u. *Platodiamminchlorid*, die, Dank den genauen Angaben, Gewähr für gute Ausbeuten bieten. (Z. anorg. Ch. **24**. 153—82. Juni. [2/4.] Kopenhagen.) RUFF.

Organische Chemie.

George Druce Lander, *Alkylierung vermittelst trockenen Silberoxyds und Alkyljodide.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1900**. I. 1063.) Aus l-Menthol entsteht mit 3 Mol. Jodäthyl und $1^1/_2$ Mol. Silberoxyd beim sechsstündigen Kochen *Menthyläthyläther*, $C_{12}H_{24}O$. Öl vom Kp. 207,5—209,5°, D^{20}_4. 0,8537, $[\alpha]_D^{20} = -98,32°$. Der in analoger Weise neben Benzaldehyd und Benzoësäureäthylester entstehende *Benzoinäthyläther*, $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, hat den Kp_{12}. 184—186° und F. 58 bis 58,5°. Er krystallisiert aus Lg. in feinen Nadeln. Ebenso entsteht der *Benzoinisopropylester*, $C_{17}H_{18}O_3$, Kp_{10}. 175—180°. Kleine Nadeln aus Lg., F. 72—75°. Benzamid (12 g) liefert mit Äthyljodid (82 g) und trockenem Silberoxyd (46 g) beim Erhitzen bis zum Sieden *Äthylbenzamid* von bekannten Eigenschaften. Ähnlich verläuft die Äthylierung von Acetessigester, die neben Äthylacetessigester β-Äthoxycrotonsäureester liefert. Die weitere Äthylierung des Äthylacetessigesters liefert die erwartete Diäthylverb. nur in sehr kleiner Menge. Aus Jodessigsäureester und Acetessigester bildet sich mit trockenem Silberoxyd Acetbernsteinsäureester. Die Äthylierung von Malonsäureester verläuft normal. Salicylsäure giebt mit Jodmethyl und Silberoxyd Methoxybenzoësäure. Zuweilen geht neben der Alkylierung eine Oxydation vor sich; so liefert Benzaldehyd mit Jodäthyl und Silberoxyd Benzoësäureäthylester. Zum Schlufs knüpft Vf. an diese Verss. noch theoretische Erörterungen über den Verlauf der Rkk. Bei der Alkylierung des Acetessigesters bilden sich nebeneinander als Zwischenprodd. die beiden Silbersalze $CH_2 \cdot C(OAg) : CH \cdot COOC_2H_5$ und $CH_3 \cdot CO \cdot CHAg \cdot COOC_2H_5$. (J. Chem. Soc. London **77**. 729—53. Juni. St. Andrews. United College of St. Salvator and St. Leonard.) POSNER.

Paul Sabatier und **J. B. Senderens**, *Hydrogenation des Acetylens bei Gegenwart von Kupfer.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 250; C. **1900**. I. 504.) Wird Acetylen, gemischt mit überschüssigem H, über Cu geleitet, welches durch langsame

Reduktion von schwarzem Cuprihydrat mittels H unterhalb 200° dargestellt wurde, so beginnt die Rk. bei etwa 130°, ohne daſs sich das Aussehen des Cu merklich ändert. Von 119 ccm eines Gemisches aus 93 ccm H u. 26 ccm C_2H_2, die pro Minute in das Rohr eintraten, verlieſsen nur 69 ccm dasselbe wieder, u. zwar bestand das abziehende Gas aus 2,7 ccm höheren Äthylen-KW-stoffen, 1,1 ccm Äthylen, 17,8 ccm Äthan u. 47,4 ccm H. In den kälteren Teilen des Rohres hatte sich gleichzeitig eine geringe Menge eines fl. Kondensationsprod. angesammelt. Bei Verwendung kompakteren Kupfers geht die Rk. erst bei 180° vor sich. — Wird in dem Gasgemisch die Menge des C_2H_2 vergröſsert, jedoch so, daſs sie kleiner bleibt, als die des H, so beobachtet man, daſs das austretende Gas ärmer an Äthan und reicher an Äthylen-KW-stoffen wird. Die fl. Prodd. treten in reichlicher Menge auf und enthalten etwas Bzl. — Wird die Acetylenmenge noch weiter gesteigert, so verläuft die Rk. annähernd wie bei der Einw. von reinem Acetylen auf Cu (l. c.) Das Cu beginnt sich aufzublähen unter B. von Cupren, und der gröſste Teil des Acetylens verwandelt sich in fl. und feste Prodd. — Während Äthan dort, wo die Rk. bei 150° verläuft, nur in geringer Menge gebildet wird, entsteht es bei Temperaturen über 200° bedeutend reichlicher, woraus geschlossen werden kann, daſs das Cu bei dieser Temperatur fähig ist, die Hydrogenation der Äthylen-KW-stoffe zu bewirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1559—61. [5/6*.].) DÜSTERBEHN.

Paul Sabatier und **J. B. Senderens**, *Hydrogenation des Acetylens in Gegenwart von reduziertem Eisen und Kobalt.* Wird Acetylen, gemischt mit einem groſsen Überschuſs von H, über reduziertes Fe (aus Fe_2O_3 durch 6—7stündiges Erhitzen im H-Strom auf 400°) geleitet, so beginnt die Rk. bei 180°. Das aus der Röhre ausströmende Gas enthielt neben etwas C_2H_2 und viel H geringe Mengen von höheren Äthylen-KW-stoffen, von Äthylen und Äthan. Zugleich war eine sehr groſse Menge flüssiger Kondensationsprodukte entstanden, die zum gröſsten Teil zwischen 50 und 250° überdestillierend, in der Hauptmenge aus Äthylen-KW-stoffen (l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelroter Farbe) bestanden, und ferner eine gewisse Menge von Bzl. und dessen Homologen, sowie eine geringe Menge von Methan-KW-stoffen enthielten. — Wurde in dem Gasgemisch aus C_2H_2 und H die Acetylenmenge vermehrt, so zers. das Fe das C_2H_2 unter Glüherscheinungen — wie es bereits MOISSAN u. MOUREU beobachtet haben — in C und H.

Reines, reduziertes Co beginnt ebenfalls bei 180° auf ein Gemisch von Acetylen mit viel H einzuwirken. Das aus der Röhre abziehende Gas enthielt kein C_2H_2 mehr und bestand aus einem Gemisch von Äthan und H ohne merkliche Mengen von Äthylen-KW-stoffen. Auſserdem entstanden höhere Methan-KW-stoffe, die sich in beträchtlicher Menge in den kälteren Teilen des Rohres kondensierten. — Wird in dem Gasgemisch der Acetylengehalt erhöht, so verläuft die Rk., wie beim Fe, unter starker Kohlenstoffabscheidung und Glüherscheinungen. In dem austretenden Gas finden sich geringe Mengen von Bzl., aber keine Äthylen-KW-stoffe; es besteht in der Hauptsache aus einem Gemisch von Äthan und H. — Vff. vergleichen sodann die Einw. des Ni, Cu, Fe und Co auf das Gemisch von H und C_2H_2 und ziehen daraus den Schluſs, daſs die Hydrogenation des *Äthylens* sehr leicht nicht nur durch Ni, sondern auch durch Co, weniger leicht durch Cu und ohne Zweifel sehr schlecht durch Fe zu erreichen sein wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1628—30. [11/6.*].) DÜSTERBEHN.

Chavastelon, *Einwirkung von Acetylen auf Kupferchlorür, gelöst in einer Kaliumchloridlösung.* Beim Einleiten von Acetylen in eine Lsg. von Cu_2Cl_2 in KCl-Lsg. entsteht je nach der Schnelligkeit der Acetylenentw. ein gelber, krystallinischer oder ein amorpher, purpurvioletter Nd., bezw. es bilden sich beide Ndd. gleichzeitig. Bei länger fortgesetztem Einleiten des Acetylens scheiden sich neben den gelben auch

voluminöse, farblose Krystalle ab. Der purpurviolette, amorphe Nd. ist die bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 68; C. **98**. II. 411) vom Vf. beschriebene Verb. $C_2H_2 \cdot Cu_2Cl_2 \cdot Cu_2O$, welche aus der Verb. $C_2H_2Cu_2Cl_2$ im Sinne der Gleichung:

$$2\,(C_2H_2 \cdot Cu_2Cl_2) + H_2O = C_2H_2 \cdot Cu_2Cl_2 \cdot Cu_2O + C_2H_2 + 2\,HCl$$

entstanden ist. Diese Gleichung ist umkehrbar und begrenzt.

$$C_2H_2 \cdot Cu_2Cl_2 \cdot Cu_2O + 2\,HCl = C_2H_2 \cdot Cu_2Cl_2 + Cu_2Cl_2 + H_2O.$$

Die Salzsäuremenge, welche das Gleichgewicht hervorruft, ist für ein und dieselbe Fl. nur von der Temperatur abhängig.

Um die B. des störend wirkenden amorphen, purpurvioletten Nd. gänzlich zu verhindern, genügt es, der Cu_2Cl_2-KCl-Lsg. vor dem Einleiten des Acetylens pro 100 ccm 4—5 ccm oder mehr konz. HCl zuzusetzen. Vf. verfuhr zur Darst. der gelben oder farblosen, krystallinischen Verb. in der Weise, daſs er zunächst eine Lsg. die 10% krystallisiertes $CuCl_2$, 20% KCl und 5% konz. HCl enthielt, durch Cu im CO_2-Strom reduzierte, das überschüssige Cu h. abfiltrierte, erkalten lieſs, das sich ausscheidende, überschüssige Cu_2Cl_2 durch eine zweite Filtration entfernte u. in die gesättigte, k. Lösung Acetylen einleitete. Tritt das C_2H_2 langsam in die Fl. ein, so färbt sich diese zunächst gelb und scheidet dann gelbe, mkr. Nadeln ab. Gleichzeitig verliert die Flüssigkeit allmählich ihre Farbe und beginnt farblose Krystalle abzuscheiden. Wird dagegen das C_2H_2 in raschem Strom eingeleitet, so liefert die Fl. fast ausschlieſslich die farblosen Krystalle. Läſst man auf die Fl., welche die gelben Krystalle enthält, das Acetylen mehrere Tage einwirken, so verwandeln sich die gelben Krystalle in die farblosen. Umgekehrt lassen sich die farblosen Krystalle langsam, aber vollständig in die gelben überführen, wenn man aus der Fl., welche die farblosen Krystalle enthält, bei gewöhnlicher Temperatur das Acetylen durch einen CO_2-Strom entfernt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1634—36. [11/6.*].)

DÜSTERBEHN.

E. Charon und **C. Paix-Séailles**, *Über ein Zersetzungsprodukt eines Glycerindijodhydrins.* HÜBNER u. LELLMANN beschrieben vor Jahren (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 207; C. **81**. 277) eine *Verbindung* C_3H_6OJ, die aus dem Glycerindijodhydrin durch HJ-Verlust entstanden war, deren Konstitution sie jedoch nicht aufzuklären vermochten. Vff. weisen nach, daſs diese Verb. *β-Jodparapropionaldehyd* ist. Die Abspaltung von HJ aus dem Glycerindijodhydrin ist im Sinne folgender Gleichung erfolgt:

$$CH_2J \cdot CHJ \cdot CH_2OH = HJ + CH_2J \cdot CH : CHOH.$$

Es tritt Umlagerung in die beständige Aldehydform (vergl. S. 31) und zugleich Polymerisation in $(CH_2J \cdot CH_2 \cdot CHO)_2$ ein. Die Verbindung reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, wird durch verd. SS. nicht angegriffen, durch konz. SS. dagegen sofort unter Jodverlust verharzt. Beim Erhitzen mit festen KOH entsteht Metakroleïn. (C. r. d l'Acad. des sciences **130**. 1631—33. [11/6.*]. Sorbonne. Lab. von HALLER.)

DÜSTERBEHN.

B. Llaguet, *Einwirkung des Äthylmerkaptans auf einige zweiatomige Ketone.* Vf. hat Äthylmerkaptan in Ggw. wasserentziehender Mittel (HCl oder $ZnCl_2$) auf Benzoin, Benzil u. Acetylaceton einwirken lassen u. dabei folgende drei Merkaptole erhalten: *Benzoinmerkaptol*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot C_6H_5$, weiſse Nadeln aus verd. A., F. 93—94°, liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder HNO_3 Benzil. — *Benzilmerkaptol*, $C_6H_5 \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, weiſse Prismen aus A. oder Oktaeder aus Essigsäure, F. 73—74°, liefert bei der Oxydation Benzil zurück. — *Acetylacetonmerkaptol*, $CH_3 \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, ambragelbes Öl, das selbst im Vakuum nicht unzers. destilliert, Kp_{240}. 180—185°, Kp_{715}. 179—183°, $D^{18,5}$. 2,008, unl. in W., riecht unangenehm, liefert bei der Einw. von Natriumbisulfitlsg., bezw. alkoh. Na-

triumäthylatlsg. eine Bisulfit-, bezw. Natriumverb., die beide in Nadeln krystallisieren. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 507—9. 20/3. Poitiers. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Einar Biilmann, *Über die Einwirkung von Allylalkohol u. Äthylen auf Merkurisalze.* Die Beobachtungen des Vf.'s weichen in verschiedenen Punkten von denen ab, die HOFMANN u. SAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1340. 1353. 1358; C. **1900**. I. 1264—1270) vor kurzem über den gleichen Gegenstand veröffentlicht haben. Giebt man zu einer Lsg. von 75 g HgO in 130 ccm W. + 1800 ccm verd. Schwefelsäure (1 : 1) bei gewöhnlicher Temperatur unter Umrühren 30 ccm Allylalkohol, $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot OH$, so tritt bedeutende Wärmeentwickelung ein, und innerhalb 2—4 Stdn. scheidet sich ein reichlicher Nd. von *Allyloxydmerkurisulfat*, $(C_3H_5O\cdot Hg)_2SO_4 + 4H_2O$ ab. Enthält das Salz etwas metallisches Hg oder Merkurosalz, worauf eine Schwärzung mit NH_3 hindeutet, so wird es aus h. W. + etwas Allylalkohol umkrystallisiert; blendend weifse Krystallm., in W., NaOH und NH_3 klar l.; die wss. Lsg. reagiert sauer; sie verträgt längeres Kochen, ohne zers. zu werden; durch Zusatz von KBr wird das Bromid gefällt, und die Fl. reagiert nunmehr neutral. — Löst man das Sulfat in 20%ig. NH_3, filtriert von etwas Hg ab und giebt etwa drei Vol. A. hinzu, so scheidet sich das *Allyloxydmerkuriamminsulfat*, $(C_3H_5O\cdot Hg)_2(NH_3)_2SO_4$, als krystallinisches Pulver ab, das aus Tafeln oder Säulen besteht; die klare wss. Lsg. trübt sich beim Kochen nicht, entwickelt aber NH_3; durch KBr wird Allyloxydmerkuribromid gefällt und NH_3 freigemacht. — Bei der Einw. von Allylalkohol auf überschüssige Merkurinitratlsg. soll nach HOFMANN und SAND die Verb. $C_3H_5\cdot Hg\cdot NO_3$ entstehen; der Vf. erhielt unter allen Bedingungen nur das *Allyloxydmerkurinitrat*, $C_3H_5O\cdot Hg\cdot NO_3 + H_2O$; schöne, in W. ll. Krystalle; die klaren Lsgg. in Alkalien und Ammoniak geben mit Schwefelammonium einen weifsen Nd.; die wss. Lsg. reagiert sauer, scheidet mit überschüssigem KBr das Bromid ab und reagiert dann neutral. — In 20%ig. Ammoniak l. sich das Nitrat unter erheblicher Wärmeentw. u. alsbaldiger Abscheidung des krystallinischen *Allyloxydmerkuriamminnitrats*, $C_3H_5O\cdot Hg(NH_3)\cdot NO_3$; sll. in W.; die alkal. reagierende Lsg. giebt beim Kochen NH_3 ab; KBr fällt unter Entw. von NH_3 Allyloxydmerkuribromid. — Aus der Lsg. von HgO in verd. Essigsäure fällt Allylalkohol langsam einen weifsen, krystallinischen Nd. (u. Mkr. sternförmige Kryställchen) des *Allyloxydmerkuriacetats*, $C_3H_5O\cdot Hg\cdot C_2H_3O_2 + {}^1/_2H_2O$; aus sd. W. krystallisiert die Verb. wasserfrei in mkr., kantigen Säulen; die wss. Lsg. wird von KBr und HCl gefällt, nicht aber durch NH_3 und Alkalien; die alkal. Lsgg. geben mit Schwefelammonium, die essigsauren mit H_2S einen weifsen Nd. — *Allyloxydmerkuribromid*, $C_3H_5O\cdot Hg\cdot Br$. Krystallinisches Pulver. — Das *Hydroxyd* bildet sich durch Digerieren des Chlorids mit Ag_2O und Wasser, sowie durch Schütteln von Allylalkohol mit gefälltem HgO und Wasser; die wss. Lösung reagiert alkalisch und fällt Metallsalzlsgg. — Bei der *Einw. des Allylalkohols auf Merkurosalze* wird 1 Atom Hg pro 1 Mol. Allylalkohol abgeschieden; in der Lsg. finden sich dann die oben beschriebenen Allyloxydmerkuriverbb. — Bei der Einw. von *Äthylen* auf Merkurisulfatlsgg. entsteht nach HOFMANN und SAND das kompliziert zusammengesetzte Salz $C_6H_{10}O_4Hg_4(SO_4)_3$; der Vf. erhielt als krystallinischen Nd. das *Äthanolmerkurisulfat*, $[CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot Hg]_2SO_4$; wl. in k. A., leichter in verd. Schwefelsäure; klar l. in Ammoniak und Alkalilaugen; die sauren Lsgg. zers. sich beim Kochen unter B. von Merkurisulfat; konz. Salzsäure zers. momentan unter Entw. von Äthylen; KBr und KSCN fällen auch die sauren Lsgg.; $K_2Cr_2O_7$ und $Na_2Cr_2O_7$ rufen in der wss. Lsg. Ndd. hervor, die in Essigsäure l. sind; H_2SiF_6 fällt ein krystallinisches, in NH_3 l. Salz. — *Äthanolmerkuribromid*, $CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot Hg\cdot Br$. Weifser Nd.; die ammoniakal. Lsg. wird von Schwefelammonium weifs gefällt. — HOFMANN u. SAND erhielten durch Lösen ihres Sulfats in Alkali, Zufügen von KBr und Sättigen mit CO_2 als weifsen Nd. das Bromid

$O(CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot Br)_2$; vielleicht ist diese Verb. mit dem Äthanolmerkuribromid identisch, da die Analysenzahlen nur geringe Abweichungen aufweisen. — In bezug auf die *Allenmerkuriverbb.* $C_3H_3 \cdot Hg \cdot X$ von HOFMANN und SAND bemerkt der Vf., daſs es ihm nicht gelungen ist, dieselben zu erhalten, er ist deshalb der Ansicht, daſs in denselben Mischungen von Allyloxydsalzen mit Merkurosalzen vorliegen, deren scheinbare Umwandlung in Allyloxydverbb. durch Alkalien dann nur einen Reinigungsprozeſs derselben bedeuten würde. Die Formulierung der Allyloxydmerkurisalze nach HOFMANN u. SAND hält der Vf. nicht für richtig, da Verbb. vom Typus $CH_2(OH) \cdot CH : CH \cdot Hg \cdot X$, sich wie ungesättigte Körper verhalten sollten. Mit dem Allyloxydmerkurisulfat reagiert Bromwasser jedoch nur langsam, das Reagens wirkte als $HBr + HBrO$ ein unter Fällung von Allyloxydmerkuribromid, während das farblose Filtrat mit KJ einen starken Nd. von Jod gab. Auf das *Allylmerkuribromid*, $CH_2 CH \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot Br$ (aus dem Jodid), reagierte Bromwasser dagegen unter Zers. und B. von Merkuribromid. — Der Vf. erklärt sich die Entstehung der Allyloxydmerkuriverbb. so, daſs die teilweise hydrolysierten Hg-Salze als $HO \cdot Hg \cdot X$ an die Doppelbindung der Olefine angelagert werden; aus Äthylen ginge dann das Additionsprod. $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot X$ direkt hervor, während aus dem Allylkörper zunächst die Verbb. $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot X$, bezw. $CH_2(OH) \cdot CH(Hg \cdot X) \cdot CH_2 \cdot OH$ entstanden zu denken wären, die dann 1 Mol. W. abspalten müſsten. Diese Wasserabspaltung könnte zu den Anhydriden I. u. II. führen. Formel I. ist durch ein asymm.

$$\text{I.}\quad \underbrace{CH_2 \text{——} CH}_{\text{O}} \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot X \quad \text{und} \quad \text{II.}\quad \underbrace{CH_2 \cdot CH(Hg \cdot X) \cdot CH_2}_{\text{O}}$$

Kohlenstoffatom charakterisiert; da jedoch eine Spaltung des Sulfats mit *d*-Weinsäure keine optisch aktiven Prodd. ergab, so hält der Vf. zunächst das Vorliegen von Propylenoxydsubstitutionsprodd. im Sinne von II. für wahrscheinlicher. — Die Beständigkeit der Allyloxydmerkurisalze gegen Alkalien steht in direktem Gegensatz zu ihrer Säureempfindlichkeit; so wird das Bromid durch konz. HBr schon in der Kälte zers.; die Lsg. entfärbt Bromwasser momentan und scheidet beim Übersättigen mit Natron HgO ab; das Destillat der alkal. Fl. riecht nach Allylalkohol u. Allylbromid und reduziert Merkurosalze zu Metall. — Aus Allyljodid und Merkurisulfat entsteht ebenfalls eine Allyloxydmerkuriverb.; dagegen ist (vgl. J. pr. Chem. [2] **61**. 223; C. **1900**. I. 961) das *Merkurisalz der Akrylsäure* $(CH_2 : CH \cdot COO)_2Hg + HgO$ zwar in Ammoniak und Natronlauge l., scheidet jedoch innerhalb weniger Sekunden Hg ab und wird in alkal. Lsg. durch Schwefelammonium unter Fällung von HgS zers. (Ber. Dtch. chem. Ges. **33**. 1641—55. 11/6. [24/5.] Chem. Lab. der polytechn. Lehranstalt. Kopenhagen.) STELZNER.

Julius Petersen, *Elektrolyse der Alkalisalze der organischen Säuren. III. Die Oxalsäurereihe* (Forts. von **1900**. I. 1191). Bei der Elektrolyse des sauren Kaliumsalzes der *Oxalsäure* erfolgen hauptsächlich die Rkk.:

$$(COOH)_2 = (COO)_2 + H_2;\ (COO_2) = 2CO_2.$$

Es tritt nur sehr wenig Sauerstoff auf, und seine Menge ist von der Stromdichte unabhängig, nimmt aber mit der Verdünnung zu. Die *Malonsäure* giebt bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes hauptsächlich Wasserstoff und Sauerstoff neben wenig Kohlenoxyd und Kohlensäure. Letzteres bildet sich wahrscheinlich durch Oxydation des Restes CH_2:

$$CH_2 + O_2 = H_2O + CO.$$

Seine Menge steigt bei zunehmender Konzentration und Stromdichte. Äthylen tritt bei der Elektrolyse nicht auf. *Bernsteinsäure* bildet Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlensäure und Äthylen. Die Menge des letzteren steigt bei zunehmender Konzen-

tration und Stromdichte sehr erheblich. Kohlenoxyd und Acetylen treten nicht auf. Aus *Isobernsteinsäure* wurde neben Sauerstoff und Wasserstoff nur sehr wenig Äthylen, Kohlenoxyd und Kohlensäure erhalten. Die Zunahme beider mit steigender Konzentration ist gering.

Pyroweinsäure gab bei Elektrolyse des Kaliumsalzes neben Knallgas Kohlensäure und ein Olefin, das sich als *Propylen* erwies. Das Volum des Propylens betrug 9—15 % von dem des Wasserstoffs und änderte sich wenig mit Konzentration und Stromdichte. Die Lsg. enthielt sowohl *primären*, als auch *sekundären Propylalkohol* und durch Oxydation des ersteren Propionaldehyd. Auch die *Äthylmalonsäure* giebt beide Propylalkohole und als Gas neben Knallgas Propylen, dessen Menge mit der Konzentration und Stromdichte steigt *Sebacinsäure* giebt fast nur Knallgas.

Eine genauere Unters. der Elektrolyse von Bernsteinsäure ergab, daſs dabei an der Anode Aldehyd gebildet wird, der, wenn er zur Kathode gelangt, dort zu Äthylalkohol reduziert wird. Eine direkte B. von Äthylalkohol an der Anode findet nicht statt. Es entsteht also Äthylalkohol nicht durch Wasseraufnahme aus Äthylen. Kaliummalonat giebt Formaldehyd und Methylalkohol. Auch hierbei entsteht der Alkohol nur sekundär durch Reduktion des an der Anode entstandenen Aldehyds:

$$CH_2 + O = CH_2O;\ CH_2O + H_2 = CH_3 \cdot OH.$$

Dagegen muſs die B. des Isopropylalkohols bei der Elektrolyse des Salzes der Pyroweinsäure durch die Anlagerung von Wasser an das primär entstandene Propylen erklärt werden:

$$CH_3 \cdot CH : CH_2 + H_2O = CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3.$$

Die B. des normalen Propylalkohols führt der Vf. darauf zurück, daſs das Propylen zunächst zu Propionaldehyd oxydiert wird, welcher dann durch Reduktion an der Kathode den primären A. liefert. Buttersäure liefert nur Isopropylalkohol, obwohl bei ihrer Elektrolyse auch Propylen frei wird. Wenn auch der normale Propylalkohol durch Wasseranlagerung entstände, müſste er sich auch aus dem Propylen aus Buttersäure bilden. Die Elektrolyse der Buttersäure unterscheidet sich aber darin wesentlich von der der Pyroweinsäure, daſs nur bei letzterer Oxydationen auftreten. Dadurch wird es wahrscheinlich, daſs auch die B. des primären Propylalkohols auf eine Oxydation zurückzuführen ist. Daſs andererseits Olefine überhaupt W. anlagern und damit einwertige AA. anlagern können, geht aus der B. des Trimethylcarbinols bei der Elektrolyse von Kaliumtrimethylacetat hervor. Hier kann der A. sich nicht durch Verseifung eines primär entstandenen Esters gebildet haben, weil das Trimethylmethyltrimethylacetat äuſserst schwer verseifbar ist. Auch kann der A. nicht durch Reduktion eines Oxydationsprodukts von Isobutylen entstanden sein, da das einzige in Betracht kommende Oxydationsprod. $(CH_3)_2\,C\underset{O}{\vee}CH_2$ sich schon bei niedriger Temperatur unter Wärmeentwickelung mit W. unter B. eines Glykols vereinigt. (Z. physik. Ch. **33**. 698—720. Kopenhagen. 15/6.) BODLÄNDER.

T. Klobb, *Synthese der α-Methyl-β-benzoylpropionsäure (Phenylmethylbutanonsäure).* Durch $1^1/_2$- bis 2-stündiges Erhitzen von 20 g Brenzweinsäureanhydrid, $\overline{CH(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_2}$, 40 g $AlCl_3$ und 250 g Bzl. am Rückfluſskühler erhielt Vf. die *α-Methyl-β-benzoylpropionsäure (Phenylmethylbutanonsäure)*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$, weiſse, büschelförmig gruppierte Nadeln aus sd. W., zl. in sd., fast unl. in k. W., F. 135—136°, ist identisch mit der vom Vf. durch Zers. des Methylphenacylcyanessigsäuressters (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 408; C. **97**. I. 1027) mittels KOH erhaltenen S. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 511—12. 20/6. Nancy. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

Einar Biilmann, *Über die wasserfreie Acrylsäure* (s. J. pr. Chem. [2] **61**. 215; C. **1900**. I. 961). Die wasserfreie *Acrylsäure* entsteht in Ausbeute von 25% aus α-β-Dibrompropionsäure durch reduziertes, eisenhaltiges Kupfer unter heftiger Rk.:

$$CH_2Br \cdot CHBr \cdot CO_2H + 2Cu = CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H + Cu_2Br_2.$$

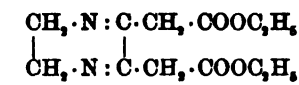
Das Prod. wird erst im Vakuum, dann unter gewöhnlichem Druck, event. unter Zusatz von Kupferpulver, rektifiziert. Silberpulver wirkt erst in grofsem Überschufs und liefert eine bromhaltige S. Zentimeterlange, schief abgeschnittene Prismen oder dicke, fast quadratische Tafeln bei langsamem Abkühlen der reinen S. F. 10,1 bis 10,2°, Kp. 140,8—141° (i. D.). Geringe Spuren von W. drücken den F. stark herab. Heftiges Kochen polymerisiert zu einer weifsen Substanz. $Ag \cdot C_3H_3O_2$; 1,059 g sind in 100 g W. von 11° l. (J. pr. Chem. [2] **61**. 491—94. 29/5. [April.] Kopenhagen. Lab. d. polytechn. Lehranstalt.) RASSOW.

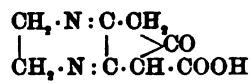
A. Haller u. **G. Blanc**, *Über die β-Phenyl- und β-Benzyl-β-alkyloxy-α-cyanakrylsäureester*. (Vgl. C. **1900**. I. 1269.) *β-Phenyl-β-methoxy-α-cyanakrylsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot COCH_3 : C(CN)(COOC_2H_5)$, erhalten aus 50 g der Ag-Verb. des Benzoylcyanessigsäureäthylesters, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CAg(CN)(COOC_2H_5)$, und 30 g Jodmethyl, verd. mit 200 g Ä., weifse Krystalle aus einer Ä.-PAe.-Mischung, F. 106—107°, zl. in A., wl. in Ä., fast unl. in PAe. Fügt man zu einer alkoh. Lsg. dieser Verb. wss. NH_3, so scheidet sich die *Amidoverbindung*, $C_6H_5 \cdot C(NH_2) : C(CN)(COOC_2H_5)$, weifser, krystallinischer Nd., F. 125°, unl. in W., wl. in Ä., ll. in A., ab. — *β-Phenyl-β-äthoxy-α-cyanakrylsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot COC_2H_5 : C(CN)(COOC_2H_5)$, trikline Krystalle, F. 86°. Durch Behandlung mit Kalilauge wird der Benzoylcyanessigsäureäthylester (K-Verb.) regeneriert u. durch Behandlung mit NH_3 die vorher erwähnte Amidoverb. gebildet. — *β-Phenyl-β-propyloxy-α-cyanakrylsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot COC_3H_7 : C(CN)(COOC_2H_5)$, weifse Krystalle, F. 95—96°, ll. in A., wl. in Ä., unl. in W., liefert bei der Einw. von NH_3 die erwähnte Amidoverb. vom F. 125°.

Phenylacetylcyanessigsäuremethylester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN)(COOCH_3)$, wurde durch Einw. der Na-Verb. des Cyanessigsäureesters auf Phenylacetylchlorid erhalten, F. 61°, unl. in W., l. in A., Ä. und Bzl. Das Ag-Salz reagiert mit Jodmethyl und Jodäthyl analog wie die Ag-Verb. des Benzoylcyanessigsäureesters. Die Reaktionsprodd., der *β-Benzyl-β-methoxy-* und *β-Äthoxy-α-cyanakrylsäuremethylester*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COR : C(CN)(COOCH_3)$, sind unkrystallisierbare und undestillierbare Öle, aus denen durch Kalilauge der Phenylacetylcyanessigsäureester regeneriert u. durch NH_3 die *Amidoverbindung*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : C(CN)(COOCH_3)$, weifser, krystallinischer Nd., F. 101—102°, ll. in A., wl. in Ä., gebildet wird.

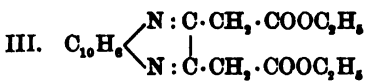
Die Benzoyl- und Phenylacetylcyanessigsäureester verhalten sich also in Form ihrer Ag-Verbb. wie die Ag-Salze der Acetocyanessigsäureester, d. h. der Komplex $-CO \cdot CH(CN)(COOR)$ reagiert in der tautomeren Form $-COH : C(CN)(COOR)$, und zwar scheint die Tautomerisation durch den Eintritt des Ag hervorgerufen zu werden, da die entsprechenden Na-Verbb. in normaler Weise reagieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1591—95. [11/6.*].) DÜSTERBEHN.

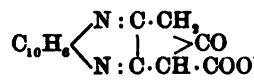
Arthur Lapworth, *Kondensation von Crotonsäureäthylester mit Oxalsäureäthylester*. Nach früheren Erfahrungen war es wahrscheinlich, dafs Crotonsäureester und verwandte Verbb. in Ggw. von Natriumäthylat mit Estern, wie Oxalsäureester, reagieren würden, u. dafs die Substitution nicht, wie gewöhnlich, in α-Stellung, sondern in γ-Stellung eintreten würde, entsprechend der m-Stellung in Benzoësäure und der Stellung der Wasserstoffatome der Methylgruppe in o- und p-Nitrotoluol. Dies ist auch thatsächlich der Fall. *γ-Oxalcrotonsäureäthylester*, $C_2H_5OOC \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5$, entsteht leicht aus Crotonsäureester und Oxalsäureester mit alkoholfreiem

I. 

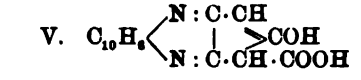
II. 

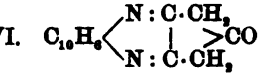
Einw. von Naphtylendiamin-1,2 auf den Ketipinsäureester. Durch $1^1/_2$stündige Einw. gleicher Mol. der beiden Komponenten in alkoh. Lsg. unter gleichzeitigem Durchleiten eines H-Stromes durch die Fl. bei Wasserbadtemperatur entsteht *1,2-Naphtochinoxalindiäthylsäureäthylester* (III.), stark lichtbrechende, bräunlichgelbe Nadeln, F. 98°, färbt sich mit $FeCl_3$ nicht, mit konz. H_2SO_4 dagegen dunkelrot. Wird durch überschüssige, alkoh. Kalilauge zum Kaliumsalz der freien S. verseift.

III. 

IV. 

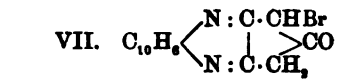
Versetzt man eine wss. Lsg. dieses Salzes mit verd. H_2SO_4, so fällt nicht die erwartete, freie S., sondern die *1,2-Naphto-β-ketopentamethylenazinmethylsäure* (IV.) aus, seidenglänzende, gelbe Nadeln aus einer Mischung von Bzl. und A., zers. sich gegen 190°, ohne zu schm., und entwickelt aus Carbonaten CO_2; die Lsgg. besitzen eine charakteristische, grüne Fluoreszenz. Da diese Verb. beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 keine CO_2 abspaltet, schreiben ihr Vff. die Enolform (V.) zu. Neben dieser Verb. entsteht gleichzeitig das *1,2-Naphto-β-ketopentamethylenazin* (VI.), welches als

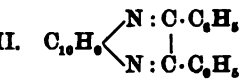
V. 

VI. 

Sulfat gel. bleibt. Dieses Sulfat krystallisiert aus h. Eg. in braunen, in W. u. Eg. zwl. Nadeln, die sich oberhalb 262° zers., ohne zu schm., und sich mit konz. H_2SO_4 blutrot färben; die Lsgg. des Sulfats fluoreszieren nicht. Durch Zers. des Sulfats mit Natronlauge und Ausschütteln der Fl. mit Chlf. erhält man das freie Azin in braungrünen, leicht zers. Nadeln, deren Lsgg. stark grün fluoreszieren. Das Azin bildet auf Zusatz von Br in CCl_4 das *α-Bromo-1,2-naphto-β-ketopentamethylenazin* (VII.), gelbe Nadeln, die bei 275° noch nicht schm. — Es geht also bei der Zers. des vorher erwähnten K-Salzes durch verd. H_2SO_4 ein Teil der im ersten Augenblick entstehenden freien S. unter Abspaltung von H_2O in die gegen die Einw. von verd. H_2SO_4 beständige Enolform der 1,2-Naphto-β-ketopentamethylenazinmethylsäure (V.) über, während der andere Teil der S. unter Verlust von H_2O und CO_2 das Naphtoketopentamethylenazin bildet.

Erhitzt man eine absolut-alkoh. Lsg. gleicher Mol. von Naphtochinoxalindiäthylsäureäthylester (III.) u. Natriumäthylat etwa 5 Min. auf dem Wasserbade, so erhält man den *1,2-Naphto-β-ketopentamethylenazinmethylsäureäthylester* (vgl. Formel IV. und V.), seidenglänzende, goldgelbe Nadeln, swl. in A. und Ä., ll. in sd. Chlf. mit grüner Fluoreszenz, beginnt sich gegen 200° zu bräunen und zers. sich gegen 250°,

VII. 

VIII. 

ohne zu schm., l. sich in konz. H_2SO_4 mit blutroter Farbe. Durch Behandeln des Esters in der Kälte mit überschüssiger, wss. Kalilauge tritt Verseifung zur bereits erwähnten 1,2-Naphto-β-ketopentamethylenazinmethylsäure (IV. u. V.) ein.

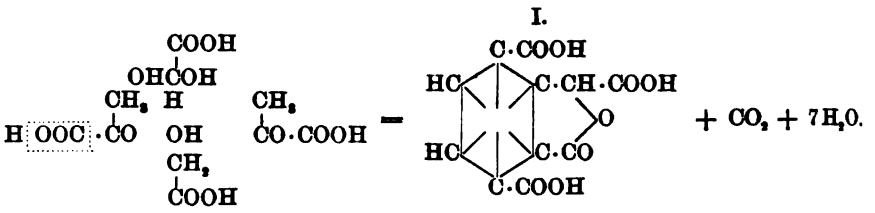
Einw. der 1,2-Naphtylendiamin-4-sulfosäure auf den Ketipinsäureester. Durch Erhitzen gleicher Mol. der beiden Komponenten in Eisessiglsg. entsteht in analoger Weise die *4-Sulfosäure des 1,2-Naphtochinoxalindiäthylsäureäthyl-*

esters (vgl. Formel III.), mkr., gelbgrüne Nadeln, schm. u. zers. sich bis 285° nicht, färben sich mit konz. H_2SO_4 blutrot. Geht beim Behandeln mit k., wss. Kalilauge in die zugehörige *1,2-Naphtochinoxalindiäthylsäure-4-sulfosäure* über, mkr., braune Nadeln, schm. und zers. sich bis 275° nicht, l. sich in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe; die Lagg. fluoreszieren nicht. Der Ketopentamethylenkörper entsteht hier nicht. Wird die eben erwähnte S. mit W. erhitzt, so entwickelt sich CO_2, und die *1,2-Naphto-β-ketopentamethylenaxin-4-sulfosäure* (vergl. Formel VI.) scheidet sich ab. Die Verb. enthält 1 Mol. H_2O, welches sie bei 160° verliert und bei gewöhnlicher Temperatur begierig aus der Luft wieder anzieht; sie schm. u. zers. sich bei 230° nicht.

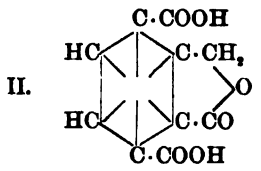
Einw. von 2,3-Naphtylendiamin auf den Ketipinsäureester. Durch Einw. gleicher Mol. der beiden Komponenten in alkoh. Lsg. entsteht in analoger Weise der *2,3-Naphtochinoxalindiäthylsäureäthylester* (III.), Krystalle aus A., F. 139,5°, wl. in A., Bzl., leichter in Ä. u. Essigsäure, färbt sich mit konz. H_2SO_4 grün. — Um die Konstitution der sehr schwer verbrennlichen Verb. sicher zu stellen, haben Vff. gleiche Mol. Benzil und 2,3-Naphtylendiamin in alkoh. Lsg. auf einander einwirken lassen u. dabei das *o-Diphenyl-2,3-naphtochinoxalin* (VIII.) in mkr., gelben Hexaëdern vom F. 189,5—190° erhalten. — Durch Einw. von Natriumäthylat auf den 2,3-Naphtochinoxalindiäthylsäureäthylester entsteht, analog wie bei der 1,2-Verb. der *2,3-Naphto-β-ketopentamethylenaxinmethylsäureäthylester* (vgl. Formel IV. u. V.) als Sulfat, dunkelgelbes Pulver, l. in Chlf. mit grüner Fluoreszenz, zers. sich gegen 200°, ohne zu schm. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 438—56. 5/6. Freiburg. [Schweiz.] Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

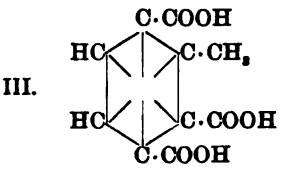
O. Doebner, *Zur Kenntnis der Glyoxylsäure.* Zur Darst. der *Glyoxylsäure* empfiehlt der Vf. folgendes Verf.: Man kocht eine mit KOH (1 : 1) genau neutralisierte Lsg. von 65 g Dichloressigsäure nach Zusatz von 100 g festem K-Acetat eine Stunde lang unter Rückfluß, filtriert nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen KCl ab und kocht die mit der zehnfachen Menge W. verd. Lsg. des *diacetyldioxyessigsauren Kaliums*, $(CH_3COO)_2CH \cdot COOK$, mehrere Stunden lang am Rückflußkühler. Mittels konz. Lsg. von 128 g Ba-Acetat fällt man das Ba-Salz der Glyoxylsäure, das, gewaschen und getrocknet, mit der berechneten Menge verd. H_2SO_4 zerlegt wird. Die Lsg. der Glyoxylsäure wird im Vakuum (mindestens 20 mm) bei 18 bis höchstens 25° konz. und der Rückstand über H_2SO_4 und Natronkalk zuerst im evakuierten, später nicht evakuierten Exsikkator getrocknet, bis keine erhebliche Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Ausbeute 22 g. Bei weiterem Trocknen findet noch Wasserabspaltung, gleichzeitig aber auch Zers. in CO und CO_2 statt. (LIEBIG's Ann. **311**. 129 bis 131. 7/6. Halle a/S. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

O. Doebner, *Synthese der Phtalidtricarbonsäure und Phtaliddicarbonsäure, ein neuer Übergang aus der Fettreihe zur Benzolreihe.* Glyoxylsäure reagiert, obwohl sie in lufttrockenem Zustande die Zus. einer Dioxyessigsäure, $(OH)_2CH \cdot CO_2H$, besitzt, doch meist als Aldehydsäure (Formylameisensäure), $HOC \cdot CO_2H$; trotzdem läßt sie sich nicht mit Brenztraubensäure nach Analogie der B. symmetrischer Alkylisophtalsäuren (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2377; **24**. 1746; C. **90**. II. 443; **91**. II. 161) zu Trimesinsäure kondensieren, weil sie wahrscheinlich vor der Kondensation durch das Alkali in Glykolsäure und Oxalsäure gespalten wird. Führt man aber in die Glyoxylsäure Acetylgruppen ein, verwendet man also Diacetyldioxyessigsäure (oder — da es noch nicht gelungen ist, die S. rein zu isolieren — deren K-Salz; s. vorst. Ref.), so kondensiert sich diese unter dem Einflusse des Alkali mit Brenztraubensäure zu einer dreibasischen S. $C_{11}H_6O_8$, einer Phtalidtricarbonsäure. Da bei dieser Rk. stets etwas Oxalsäure auftritt, was auf teilweise Spaltung der Dioxyessigsäure deutet, so nimmt die gleichzeitig entstehende Glykolsäure wahrscheinlich an der Synthese teil.



Phtalidtricarbonsäure (I.). Entsteht, wenn die nach vorst. Referat bereitete, mit 250 ccm W. verd. Lsg. des diacetyldioxyessigsauren K mit 25 g Brenztraubensäure u. 50 g KOH oder NaOH, in 100 ccm W. gel., 2 Stdn. auf 60—70° (bei 100° entsteht Phtalid dicarbonsäure; s. d.) erwärmt wird. Farblose Nadeln (aus W. von 30—40°), F. etwa 270—280°, ll. in A. und Ä. Spaltet über 200°, sowie beim Kochen der wss. Lsg. CO_2 ab u. liefert die zweibasische *Phtaliddicarbonsäure* (II.), $C_{10}H_6O_6 + 2H_2O$, farblose Blättchen (aus h. W.), F. 286°, Kp. über 300° unter teilweiser Zers.; ll. in A. u. h. W., unl. in Bzl., Chlf., PAe. — Bariumsalz, $C_{10}H_4O_6Ba + 4H_2O$. Säulen, wl. in k. W.; giebt, gemischt mit der vierfachen Menge BaO, bei der trockenen Dest. Toluol, aber kein Phtalid. — Strontiumsalz, $C_{10}H_4O_6Sr + 8H_2O$. Nadeln, wl. in W. — Calciumsalz, $C_{10}H_4O_6Ca + 6H_2O$, Nadeln. — Silbersalz, $C_{10}H_4O_6Ag_2$, weifser Nd., l. in h. W. — *Diäthylester*, $C_{10}H_4O_6(C_2H_5)_2$. Lange Nadeln (aus verd. h. A.), F. 112°; destilliert bei Atmosphärendruck ohne Zers. — *Dianilid*, $C_{10}H_4O_4(NHC_6H_5)_2$. B. aus 2 Tln. S. und 7 Tln. Anilin bei 200—220°; farblose, über 300° schm. Tafeln, unl. in h. A., Bzl., PAe.





Beim Schmelzen mit KOH liefert die Phtaliddicarbonsäure eine dreibasische S. $C_{10}H_8O_6$, die bisher unbekannte *Methylbenzoltricarbonsäure* (III.), lange Nadeln (aus h. W.), welche bei etwa 315° schm., dann sublimieren und weder durch CrO_3, noch $KMnO_4$ angegriffen werden. Andererseits wird die Phtaliddicarbonsäure durch $KMnO_4$ zu der bekannten vierbasischen *Prehnitsäure*, $C_6H_2(COOH)_4^{1,2,3,4}$, F. 238°, oxydiert. (Liebig's Ann. **311**. 132—46. 7/6. Halle a/S. Chem. Inst. d. Univ.) Helle.

J. Tröger u. **E. Ewers**, *Über alkylthiosulfonierte Acetessigester*. Alkylsulfonierte Acetessigester konnten bis jetzt noch nicht dargestellt werden (vgl. Otto und Rössing, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 686; C. **91**. I. 747. — Ferner Elmer, Kohler, Margaret und Mac-Donald, Amer. Chem. J. **22**. 227; C. **99**. II. 720). Dagegen reagieren thiosulfonsaure Salze mit α-Chloracetessigester unter B. von ausgezeichnet krystallisierenden alkylthiosulfonierten Acetessigestern:

$$CH_3COCH(Cl)COOC_2H_5 + R{\cdot}SO_2{\cdot}SK = KCl + \frac{CH_3CO}{RSO_2S}{>}CH{\cdot}COOC_2H_5.$$

Die Einw. von thionsulfonsauren Salzen auf Chloraceton giebt keine beständigen Verbb. Aus Chloraceton und β-naphtalinthiosulfonsaurem Alkali wurde eine in Nadeln vom F. 118° kryst. *Substanz*, deren Analyse annähernd der Zus. $CH_3COCH_2{\cdot}SO_2C_{10}H_7$ entsprach, erhalten.

Phenylthiosulfonacetessigester, $CH_3COCH(S{\cdot}SO_2C_6H_5)COOC_2H_5$, wird erhalten, indem äquimolekulare Mengen von benzolthiosulfonsauren K und α-Chloracetessig-

ester in alkoh. Lsg. 1—2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt werden. Aus der von KCl getrennten und vom A. durch Abdunsten befreiten Fl. wird die Verb. mit W. als ein in der Kälte erstarrendes Öl gefällt. Weifse Krystalle aus A., F. 55—56°, l. in A., Ä.; geben mit $FeCl_3$ in A. blutrote Färbung. — *p-Tolylthiosulfonacetessigester*, $CH_3COCH(S·SO_2C_7H_7)COOC_2H_5$, rhombische Tafeln, F. 62—63°. Darst. (nur $^1/_4$—$^1/_2$ Stde. erhitzen!) und Eigenschaften wie oben. Zu langes Erhitzen bei der Darst. giebt ölige Prodd. unbekannter Zus. — o-Toluolthiosulfonsaures K und Chloracetessigester geben ein *Öl.* — *β-Naphthylthiosulfonacetessigester*, $CH_3COCH(S·SO_2C_{10}H_7)COOC_2H_5$, F. 82°. — *α-Naphtylthiosulfonacetessigester*, $CH_3COCH(S·SO_2C_{10}H_7)COOC_2H_5$, F. 89—90°. — Alle diese Ester geben mit $FeCl_3$ blutrote Färbungen. Da dieselben weder mit Hydroxylamin, noch Phenylhydrazin reagieren, so vermuten Vff., dafs in ihnen nicht die Ketol-, sondern Enolform vorliegt.

Zum Vergleich wurden auch thiosulfonsaure (*α*- und *β*-naphtalin-, p-toluolthiosulfonsaure etc.) Salze auf Chloressigester (Methyl-, Äthyl-, Amylester) einwirken gelassen. Die entsprechenden *Thiosulfonessigester* bilden dicke gelbe Öle, welche sich sehr schwer reinigen lassen, und deren Analysen daher keine gut stimmenden Zahlen gaben. (Arch. der Pharm. **238**. 309—17. 12/6.) v. SODEN.

Yandell Henderson, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Hexonbasen.* Wenn das Lysin, wie DRECHSEL angenommen hat, Diamidocapronsäure ist, ist anzunehmen, dafs durch die Kalischmelze aus ihm Glutarsäure gebildet wird. Durch Schmelzen mit Kali wurde nicht diese Säure, aber flüchtige Fettsäuren, und zwar 2 Äquivalente auf 1 Mol. Lysin erhalten. Diese flüchtigen Säuren waren wahrscheinlich Essigsäure u. Propionsäure. Dasselbe Säuregemenge entsteht bei der Kalischmelze von Glutarsäure, so dafs anzunehmen ist, dafs Glutarsäure intermediär aus Lysin entstanden war. — Arginin lieferte bei der Kalischmelze das gleiche Gemenge flüchtiger Säuren, jedoch nur auf 1 Mol. Arginin 1 Äquivalent. Deshalb hält es Vf. für wahrscheinlich, dafs dem Lysin nicht die Formel: $\underset{\displaystyle CH_2NH_2}{COOH-\overset{|}{CH}-CH_2-CH_2-CH_2NH_2}$ zukommt, da das Lysin sich in der Kalischmelze sonst wie die Diamidovaleriansäure, $\underset{\displaystyle NH_2}{COOH-\overset{|}{CH}-CH_2-CH_2-CH_2NH_2}$, die aus dem Arginin hervorgeht, verhalten würde. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 320—28. 9/6. [16/3.] Marburg. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

E. Schulze, *Einige Bemerkungen über das Arginin.* Zwischen dem vom Vf. aus Pflanzen gewonnenen und den durch Spaltung mit Säuren aus Eiweifs dargestellten Arginin bestehen geringe Verschiedenheiten. Nach GULEWITSCH (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 368; C. **99**. II. 256) enthält das durch Spaltung aus Eiweifs erhaltene Argininchlorid 1 Mol. Krystallwasser, während die Präparate der Vf. krystallwasserfrei waren. Letztere waren aus W., das Argininchlorid GULEWITSCH's aus verd. A. krystallisiert. Man kann annehmen, dafs das Argininchlorid mit und ohne Krystallwasser krystallisiert. Ferner krystallisiert das Argininkupfernitrat nach GULEWITSCH mit $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser, nach Vf. mit 3 Mol., während die Schmelzpunkte übereinstimmen. Das aus Pflanzensäften gewonnene Arginin ist, wenn auch nicht vollständig, durch Merkurinitrat fällbar, während das aus Eiweifs durch Säurespaltung dargestellte nicht fällbar ist. Vf. glaubt, dafs ersteres die Eigenschaft, durch Merkurinitrat gefällt zu werden, einer nur in sehr geringer Menge vorhandenen Verunreinigung verdankt. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 329—33. 9/6. [18/3.].) SIEGFRIED.

L. Lindet, *Über das Verhältnis von Dextrose und Lävulose in den Blättern der Rübe.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 544—49. — C. **1900**. I. 991.) DÜSTERBEHN.

Wilhem Koenigs u. **Eduard Knorr**, *Über einige Derivate des Traubenzuckers.*

Acetobromglucose, $C_6H_7Br(OC_2H_3O)_4O$, aus Traubenzucker durch Einw. von Acetylbromid erhalten. F. 88–89°. L. in Lg. und Ä., gut krystallisierend. Kaum l. in W. Rechtsdrehend reduziert sd. FEHLING'sche Lsg. Die Lsg. in Methylalkohol liefert β-Methylglucosid bei längerem Stehen, während Tetraacetyl-β-methylglucosid durch Einw. von trockenem Ag_2CO_3 oder $AgNO_3$ aus derselben entsteht. Die äthylalkoh. Lsg. liefert analog die Äthylverb.

F. des *Tetraacetylmethylglucosids* ist 104—105°, dasselbe krystallisiert prächtig, ist linksdrehend, reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht; beides letztere gilt auch vom *Tetraacetyläthylglucosid*, dessen F. 105—106° ist. Beide werden durch längeres Stehen mit NaOH verseift. Die Lsg. der Acetobromglucose in Eg. liefert, mit Silberacetat geschüttelt, die *Pentacetylglucose*, F. 130—131°. Verss. über Einw. von Ag_2O, Ag_2CO_3, AgCN, $AgNO_3$ in Ä., Bzl. oder acetonhaltigen Lsgg. sollen später von den Vff. publiziert werden. (Stzgsb. Bayr. Akad. d. Wiss. **1900**. 103–5.) SOMMERFELDT.

H. Rodewald und **A. Kattein**, *Die spezifische Wärme der Weizenstärke als Funktion ihres Wassergehaltes u. der Temperatur.* Bezogen auf die Trockensubstanz ist die spezifische Wärme der *Stärke* mit:

0	9,38	15,79	18,52	29,26	33,66% W.
0,2697	0,2579	0,2603	0,2580	0,3081	0,3054

Es werden auch die Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärmen mitgeteilt. (Z. physik. Ch. **33**. 540–44. 1/6.) BODLÄNDER.

H. Rodewald und **A. Kattein**, *Über natürliche und künstliche Stärkekörner.* Erhitzt man Weizenstärke mit Jod auf 330°, so wird sie gelöst. Aus der Lsg. kann man das Jod abscheiden und die Stärke fällen, wobei sie sich im Körnern abscheidet, die den natürlichen Stärkekörnern sehr ähnlich sind. Die künstlichen Stärkekörner haben eine Quellungswärme, die in analoger Weise, wie die Quellungswärme der natürlichen Stärkekörner vom Wassergehalt abhängt. Die Konstanten der Gleichung, welche diese Abhängigkeit ausdrückt, sind wenig verschieden von den Konstanten für Kartoffelstärke, und die Unterschiede sind weit kleiner als die der Konstanten verschiedener natürlicher Stärkesorten. Es wurde durch Kochsalz aus der blauen Lsg., die beim Erwärmen von Jodjodkaliumlsg. mit Stärke entsteht, die künstliche Stärke gefällt, und durch Auflösen in W., wiederholte Fällung und mehrmalige Wiederholung dieser Operation wurden die beim Erhitzen mit der Jodjodkaliumlsg. entstandenen Zuckerarten entfernt. Die gelöste Jodstärke gab in Osmometern, die mit Kollodium oder Pergament abgeschlossen waren, gegen Wasserlsgg. osmotische Drucke, die direkt aus der Steighöhe bestimmt wurden. Aus ihnen ergab sich das Molekulargewicht der Jodstärke zu 36000—39000. Da die Jodstärke 14,01% Jod enthielt, ergiebt sich für das Molekulargewicht der jodfreien gelösten Stärke die Zahl 32700. Die Lösung der künstlichen Stärke in 3,18%iger Natronlauge liefs sich klar filtrieren und im Polarisationsapparat untersuchen. $[\alpha]_D$ der künstlichen Stärke in dieser Lsg. ist 154,5°, $[\alpha]_D$ der auf ähnliche Weise hergestellten Kartoffelstärke in alkalischer Lsg. ist 148°. Die künstlichen Stärkekörner unterscheiden sich von den natürlichen dadurch, dafs sie weder direkt, noch nach dem Behandeln mit Speichel Schichtung zeigen. Auch verkleistern die künstlichen Stärkekörner schwerer als die natürlichen. Dagegen ist das Verhalten der künstlichen im polarisierten Licht dem der natürlichen Stärkekörner ähnlich. (Z. physik. Ch. **33**. 579–92. 1/6.) BODLÄNDER.

H. Rodewald, *Über Quellungs- und Benetzungserscheinungen.* Die Wärme, welche bei der Wasseranziehung durch Stärke frei wird, ist in hohem Grade von der schon vorhandenen Wassermenge abhängig. Macht man die Annahme, dafs die Wärmemenge bei der Anziehung des Wassers proportional der benetzten Fläche ist,

so ergiebt sich für die Abhängigkeit der Quellungswärmen r_1 und r_0 von den schon aufgenommenen Wassermengen w_1 und w_0 die Gleichung:

$$c\,(w_1 - w_0) = \log\,(r_0 + i) - \log\,(r_1 + i)$$

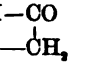
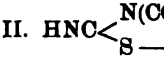
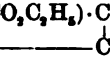
Durch eine Gleichung dieser Form lassen sich die von dem Vf. beobachteten Quellungswärmen bei verschiedenen Wassergehalten ausdrücken: Indessen hört die strenge Geltung der Gleichung auf, noch kurz ehe der Wassergehalt so groſs geworden ist, daſs die Wärmeentwickelung bei Aufnahme neuen Wassers Null werden sollte. Das läſst sich so erklären, daſs die Bedingung der Proportionalität zwischen Wärmeentwickelung und benetzter Fläche nicht mehr gilt, sobald mehr als eine Molekülschicht Wasser sich auf der Oberfläche der Stärkemoleküle befindet. Es läſst sich nun aus der Konzentration, oberhalb welcher die Gleichung nicht mehr gilt, angenähert die Oberfläche der Stärkemoleküle von 1 g berechnen, wenn man für das Gewicht einer Wassermolekülschicht die Zahl $8{,}3 \cdot 18 \cdot 10^{-22}$ mg annimmt. Man erhält aus der so berechneten Oberfläche der Stärkemoleküle für deren Molekulargewicht Zahlen, die für Weizenstärke zwischen 46000 und 62000 liegen und der Gröſsenordnung nach mit den von dem Vf. bestimmten Werten übereinstimmen. Für andere Stärkesorten ergeben sich andere Grenzwerte, die zwischen 17000 und 103000 liegen. Wegen der zutreffenden Gröſsenordnung scheint es, daſs thatsächlich die Moleküle der Stärke, die nahezu das Maximum an W. aufgenommen haben, nur von einer Molekülschicht W. umgeben sind. (Z. physik. Ch. **33**. 593—604. 1/6.) BODLÄNDER.

W. Muthmann und **E. Schröder**, *Einige Beobachtungen über Cyanselenverbindungen.* Das *Selencyankalium*, KCNSe, stellt man am besten wie folgt dar: 70 g reines Cyankalium werden mit 79 g fein gepulvertem Selen innig gemengt und bei möglichst niedriger Temperatur zusammengeschm. Die rötlich-graue Schmelze wurde mit 40 ccm W. 3—4 Stdn. auf dem Wasserbad, unter Ersatz der verdampfenden Fl., digeriert, bis alles Se gel. war, dann eingedampft und der Rückstand in 1 l A. gel. In diese Lsg. wurde 2 Stunden CO_2 eingeleitet, dann filtriert, der A. gröſstenteils abdestilliert und die beim Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse abgesaugt. — Zur Überführung des Salzes in *Cyantriselenid*, C_2NSe_3, verfährt man — besser als nach den Angaben von KYPKE u. NEGER (LIEBIG's Anal. **115**. 207), sowie von VERNEUIL (Ann. Chim. Phys. [6] **9**. 326; C. **86**. 689) — wie folgt: Selencyankalium wird in einer flachen Schale mit $^1/_8$—$^1/_2$ seines Gew. W. übergossen; auf den stark mit Eis gekühlten Brei leitet man, unter beständigem Umrühren, durch Erhiten von Bleinitrat dargestelltes Stickstoffdioxyd. Zunächst entsteht hierbei die Doppelverb. $C_2N_2Se_4K$ (rote, durchsichtige Krystalle mit blauem Flächenschimmer); bei weiterer Einw. der Gase färbt sich die M. unter starker Vermehrung ihres Vol. gelb. Durch Zufügen kleiner Portionen rauchender Salpetersäure wird die Rk. beschleunigt. Das unter beständiger Entw. von Cyan und Blausäure entstandene, aus Cyantriselenid u. Salpeter bestehende Rohprod. wird rasch abgesaugt, mit wenig W. gewaschen, auf Thontellern über Schwefelsäure getrocknet und mit reinem Bzl. extrahiert. Aus der gewonnenen rotgelben Lsg. krystallisiert das Selenid in gelben Blättchen oder prismatischen, oft sternförmig verwachsenen Nadeln; bei 132° schm. es zu einer dunkelgelben Fl., bei 148,5° zers. es sich unter Abscheidung von Se; bei langsamem Erhitzen im Reagensrohr bildet sich ein Sublimat von unzers. Substanz u. SeO_2. W. zers. das Cyantriselenid unter Abscheidung von Se und B. von seleniger S. Das Selenid ist in Bzl. und Chlf. gut, in CS_2 weniger l.; mit organischen Verbb., welche labile H-Atome enthalten, z. B. Aceton, Nitromethan, Acetessigester, reagiert es lebhaft unter Abscheidung von Se und Entw. von HCN; die eigentlichen Rk.-Prodd. lieſsen sich jedoch nicht in reiner Form isolieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1765 bis 1769. 25/6. [5/6.] Anorgan.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch. München.) STELZNER.

Berthelot, *Untersuchungen über die Isomerie der Sulfocyansäurederivate.* (Ann. Chim. Phys. [7] **20**. 197—205. Juni. — C. **1900**. I. 658.) HESSE.

G. Frerichs und **H. Beckurts**, *Zur Kenntnis der Rhodanessigsäuren.* Das seiner Zeit dargestellte *Isorhodanacetamid* (Arch. der Pharm. **238**. 9; C. **1900**. I. 589) ist schon früher von MIOLATI (Gaz. chim. ital. **23**. I. 90; C. **93**. I. 640) als Sulfocyanacetamid beschrieben worden. Letzterer hat dem mit NH_3 erhaltenen Umlagerungsprod. dieser Verb. und dem aus Rhodanessigester mit NH_3 erhaltenen Körper nicht, wie die Vff., die Formel eines normalen Rhodanacetamids, sondern des *Thiohydantoins* (I.) gegeben. MIOLATI's Auffassung ist die richtige. Die weitere Kontrollierung der früheren Arbeit von FRERICHS (Arch. der Pharm. **237**. 300; C. **99**. II. 286) in dieser Richtung hat nun ergeben, daſs auch die anderen damals erhaltenen, als Derivate der normalen Rhodanessigsäure angesprochenen Verbb. Abkömmlinge des Thiohydantoins sind. So ist z. B. die als *normales Rhodanacetyläthylurethan* bezeichnete Verb. *Thiohydantoincarbonsäureäthylester* (II.), was dadurch bewiesen wurde, daſs dieselbe durch Einw. von Chlorkohlensäureester auf Thiohydantoin, in alkoh. KOH u. A. gel., bei 50° dargestellt werden konnte. — Es sind demnach die anderen früheren Bezeichnungen in folgender Weise abzuändern:

Rhodanacetylamylurethan = *Thiohydantoincarbonsäureamylester.*
Rhodanacetylharnstoff = *Thiohydantoincarbamid* (III.).
Rhodanacetylmethylharnstoff = *Thiohydantoincarbomethylamid.*
Rhodanacetylphenylharnstoff = *Thiohydantoincarbanilid.*

I.  II.  III. 

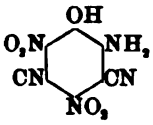
Es existiert wahrscheinlich überhaupt keine normale Rhodanessigsäure und keine Verbindung derselben. Bei Einw. von Rhodankalium auf Chloracetanilid entstand das bekannte Phenylthiohydantoin vom F. 178°. Die B. des Thiohydantoincarbamids (FRERICHS l. c.) findet nicht nur in alkoholischer, sondern auch in wss. Lsg. statt. (Arch. der Pharm. **238**. 317—20. 12/6.) v. SODEN.

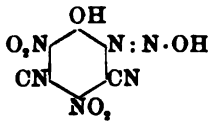
Berthelot, *Untersuchungen über die Harnsäurereihe.* (Ann. Chim. Phys. [7] **20**. 189—96. Juni. — C. **1900**. I. 590.) HESSE.

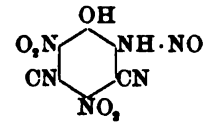
Emil Fischer, *Über aromatische Derivate der Harnsäure.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1701—9. — C. **1900**. I. 806.) STELZNER.

R. Nietzki und **Wilhelm Petri**, *Über die Isopurpursäure.* Durch Einw. von Cyankalium auf Pikrinsäure erhielten HLASIWETZ (LIEBIG's Ann. **110**. 289) und fast gleichzeitig A. BAEYER das *K-Salz der Isopurpursäure.* Nach Verss. von **Hagenbach** gewinnt man dieses Salz zu etwa 80% der Theorie, wenn man 200 g fein gepulverte Pikrinsäure unter Rühren in eine Lsg. von 400 g KCN in $1^1/_2$ l W. so langsam einträgt, daſs die Temperatur nicht über 35° steigt, und den entstandenen Brei mit 4 l W. 4—5 Stdn. bei 25—30° durchrührt, dann saugt man ab, rührt den Preſskuchen mit $1^1/_2$ l h. W. an und preſst nochmals ab. — Suspendiert man 50 g des lufttrockenen Salzes in 100 ccm Eg. und trägt langsam 35 ccm 35%ige Salzsäure ein, so geht alles in Lsg. Die beim Erkalten ausfallenden gelbbraunen Krystalle reinigt man durch wiederholtes Lösen in Pottasche und Fällen mit verd. Salzsäure. Die so gewonnenen goldgelben Nadeln lassen sich bei 100° trocknen, explodieren aber bei etwa 210° mit heftigem Knall. Das neue Salz ist ein Nitrosierungsprod. der Isopurpursäure; die Ausbeute an demselben wird deshalb auch durch Zusatz von Na-Nitrit bei seiner Darst. wesentlich erhöht. Die Analyse gab auf die Formel $C_8HO_6N_6K$ stimmende Werte. — Wie aus dem Folgenden hervorgeht, ist die Iso-

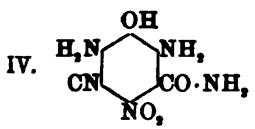
purpursäure als *Dicyanpikraminsäure* (*Aminodinitrooxyisophtalsäurenitril;* I.) und das gelbe K-Salz mithin als saures K-Salz des *Oxydinitrodicyandiazobenzols* (II.), bezw. des isomeren Nitrosamins (III.) aufzufassen. — Hiermit stimmen auch die

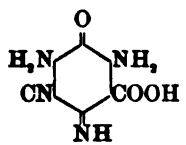
I. 

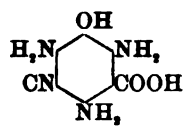
II. 

III. 

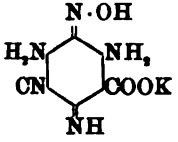
Analysenergebnisse bei dem sauren Na-Salz, $C_6HO_6N_6Na$, dem neutralen K-Salz, $C_6O_6N_6K_2$ (bräunlichgelbe Prismen; etwas weniger explosiv als das saure Salz) u. dem wl. neutralen Ba-Salz, $C_6O_6N_6Ba + H_2O$, überein; aus den Lagg. der sauren Salze krystallisiert die freie S. in hellgelben, nur wenig explosiven Nadeln, die in W. sll. sind und deshalb nicht völlig von HNO_3 befreit werden konnten. — Mit Aminen und Phenolen kuppelt die S. ebensowenig, wie das ihr ähnliche Nitrodiazodioxychinon von Nietzki und Benckiser. — Reduziert man die Salze mit $SnCl_2$ + verd. HCl in der Kälte, so bildet sich ein Brei roter Nadeln; das wl. Prod. l. sich in Alkalien unter partieller Zers. mit blutroter Farbe und ist wahrscheinlich ein *Oxynitroaminodicyanphenylhydraxin*, $(HO)(NO_2)(NH_2)(CN_2)C_6 \cdot NH \cdot NH_2$. — Behandelt man jedoch die Diazoverb. mit $SnCl_2$ und ziemlich konz. Salzsäure in der Wärme, unter Zusatz von etwas Zinn, so krystallisieren aus der farblosen Lag. glänzende Nadeln aus, die durch W. unter Abspaltung von Salzsäure in das freie *Cyantriaminoxybenzamid* (IV.) umgewandelt werden. Das Amid ist nur schwach basischer Natur, dagegen in Alkalien, auch Na-Acetat, ll. Die Lagg. röten sich bald durch Oxydation. Fügt man zur sd. Pottaschelsg. etwas Weldon-Braunstein hinzu, so scheidet die tief rot gefärbte Fl. unter Entw. von NH_3 beim Erkalten kupferrote Krystalle eines K-Salzes $C_3H_3O_3N_4K$ ab. Durch Zerlegung mit Salzsäure geht aus letzterem das freie *Diaminocyanbenzoësäurechinonimid* (V.) hervor als eine orangegelbe Gallerte, die beim Stehen in dunkelgelbe Nadeln übergeht. — Von $SnCl_2$ + HCl wird das Chinonimid zu der äußerst leicht oxydablen *Oxytriaminocyanbenzoësäure* (VI.) reduziert, die in

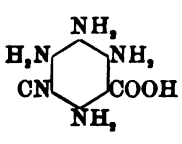
IV. 

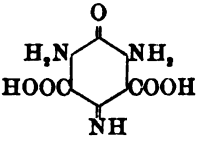
V. 

VI. 

Form ihres Triacetylderivats, $C_6H_5O_3N_4(COCH_3)_3$, analysiert wurde. — Beim Kochen mit salzsaurer Hydroxylaminlsg. liefern die Salze des Chinonimids ein *Oxim*; aus der Lag. desselben in Pottasche fällt Salzsäure das saure K-Salz (VII.) desselben in dunkelroten Krystallen. — Die Reduktion des Oxims führte zu der sich durch Oxydation leicht rötenden *Cyantetraaminobenzoësäure* (VIII.). — Erhitzt man das Chinonimid der Cyandiaminobenzoësäure mit KOH, so wird unter B. von *Diaminoisophtalsäurechinonimid* (IX.) auch die zweite Cyangruppe verseift. Das sich aus-

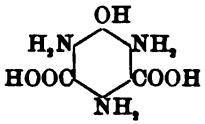
VII. 

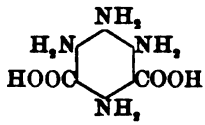
VIII. 

IX. 

scheidende K-Salz ist in W. mit blutroter Farbe zll.; von Salzsäure wird es in das saure Salz $C_3H_4O_5N_3K$ (ziegelroter, krystallinischer Nd.) umgewandelt. — Die freie

S. war nicht erhältlich; in konz. Salzsäure l. sich das K-Salz unter B. eines dem Anthranil vielleicht analogen *inneren Anhydrids*, $C_8H_5O_4N_3$; rotgelbe Krystalle aus A., die mit Alkalien die S. zurückliefern; ll. in W., A. — Durch $SnCl_2$ + HCl wird das Chinonimid zu der wl. *Triaminooxyisophtalsäure* (X.) reduziert; F. 208°; durch längeres Kochen mit Acetanhydrid entsteht ein Anhydroprod. — Mit Hydroxylamin

X. 

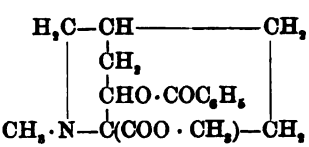
XI. 

erhält man aus dem Chinonimid IX. ein *Oxim*, dessen saures Na-Salz, $C_8H_7O_6N_4Na$, gelbe Blättchen bildet und von $SnCl_2$ + HCl zur *Tetraaminoisophtalsäure* (XI.) reduziert wird, die wie ihr Halbnitril sich unter Rotfärbung leicht oxydiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1788—97. 25/6. [11/6.] NIETZKI-Lab. Basel.) STELZNER.

Alfred Einhorn, *Über neue Arzneimittel.* (1. Abhandlung.) Die im Folgenden mitgeteilten Unterss. sind vom Vf. durchgeführt worden, nicht nur um arzneilich verwertbare Verbb. aufzufinden oder schon bekannte, therapeutisch verwendete organische Substanzen, welche störende Nebenwirkungen besitzen, in Derivate, die davon frei sind, überzuführen, sondern auch, um Gesetzmäfsigkeiten festzustellen, die zwischen der Konstitution der organischen Verbb. u. ihrer physiologischen Wirkung bestehen. Die erste dieser Unterss., über die teilweise schon Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1870; C. **94**. II. 332 berichtet worden ist, schliefst sich an des Vf.'s Arbeiten über das Cocaïn an; ihr Zweck war, zu ermitteln, welchem Atomkomplex des Cocaïnmoleküls die anästhesierende Wirkung zukommt.

Es ist bekannt, dafs Ecgonin selbst keine Anästhesie erzeugt; sollen anästhesierend wirkende Verbb. aus ihm entstehen, so mufs es sowohl am OH acyliert, als auch am COOH alkyliert werden. Von wesentlicher Bedeutung für das Eintreten der Wirkung ist die Natur des Säureradikals; dagegen ist es gleichgültig, ob das am Stickstoff haftende CH_3 durch H oder andere Alkyle ersetzt wird.

Aus den Unterss. MERLING's, welche zur Darst. des N-Methylbenzoyloxytetramethylpiperidincarbonsäuremethylesters führten, dessen salzsaures Salz (Eucaïn A) als lokales Anästhetikum im Gebrauch ist, konnte man versucht sein, zu schliefsen, dafs nur der Piperidinkern u. die anhaftenden Atomgruppen, also der N-Methylbenzoyloxypiperidincarbonsäuremethylester (siehe die nebenstehende alte, von EINHORN aufgestellte Formel des Cocaïns), das Anästhesierungsvermögen des Cocaïns veranlasse. Dieser Schlufs ist jedoch nicht zutreffend, denn auch der Kohlenstoffring ist für die physiologische Wirkung des Alkaloids von Bedeutung.

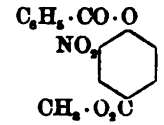


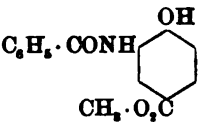
Es ist zwar bisher nicht gelungen, den Benzoyloxyhexamethylencarbonsäuremethylester, bezw. das salzsaure Salz seines Amidoderivates, $C_6H_9(OCOC_6H_5)(COO\,CH_3)NH_2 \cdot HCl$, darzustellen, doch fand der Vf., dafs auch Benzoyloxyamidobenzoësäuremethylester und deren Salze, wenn auch in geringerem Mafse als Cocaïn, Anästhesie zu erzeugen vermögen. Somit können nicht nur Ecgonin, sondern auch die tetramethylierte Oxypiperidincarbonsäure und die Amidooxybenzoësäuren, also Oxycarbonsäuren der verschiedensten Körperklassen, die an und für sich unwirksam sind, zur Darst. anästhesierend wirkender Verbb. dienen; sie sind zu diesem Zwecke nur zu benzoylieren und zu verestern.

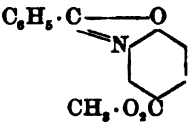
Um Anästhesierungsvermögen zu erzeugen, kommt es aber nicht einmal auf den das Benzoyl und Carboxymethyl tragenden Atomkomplex, sondern nur auf geeignete

Kombination dieser beiden Gruppen an, denn auch Benzoësäureester bewirkt vollkommene Anästhesie, und wie dieser wirkt, wenn auch weniger stark, eine ganze Reihe aromatischer Ester. Eine systematische Unters. dieser Körper hat ergeben, daſs besonders wirksam der p-Amido-m-oxybenzoësäure- und m-Amido-p-oxybenzoësäuremethylester sind; beide erzeugen lange, selbst mehrere Tage anhaltende Anästhesie und wirken zugleich antiseptisch, aber weder giftig, noch ätzend. Unter dem Namen „Orthoform“ und „Orthoform neu“ sind sie schon seit längerem medizinisch im Gebrauch.

I. Über aromatische Oxyamidoester von **Alfred Einhorn** u. **Balthasar Pfyl**. Bei dem Vers., die o-Nitroverbb. acylierter aromatischer Oxyester zu reduzieren, beobachteten die Vff. bei der Reduktion der substituierten aromatischen 1-Oxy-2-nitroester eine eigentümliche Atomwanderung; sie erhielten nämlich neben den Anhydroverbb. der acylierten o-Amidooxyester regelmäſsig anstatt der am O acylierten Amidooxyester die am N acylierten Isomeren, so z. B. aus p-Benzoyloxy-m-nitrobenzoësäuremethylester I. den p-Oxy-m-benzoylamidobenzoësäuremethylester II. und die zugehörige Anhydroverb. III. (α-Phenylbenzoxazolcarbonsäuremethylester).

I. 

II. 

III. 

Aus ihren Unterss. glauben die Vff. schlieſsen zu dürfen, daſs in der ersten Phase des Prozesses wohl stets die 1-Acyloxy-2-amidobenzoësäureester entstehen, welche unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen unbeständig sind und nach zwei Richtungen hin verändert werden, indem sich durch Wanderung des Acyls direkt die beständigen N-acylierten isomeren Ester und daraus durch Abspaltung von H_2O die Anhydroester bilden. Von diesen besitzen einige, wie z. B. der aus dem m-Nitro-p-acetyloxybenzoësäureäthylester entstehende α-Methylbenzoxazolcarbonsäureäthyleester, die Fähigkeit, wieder H_2O aufzunehmen und dann ebenfalls in den N-acylierten Amidooxyester überzugehen.

Ester der o-Oxy-m-amidobenzoësäure, $C_6H_3 \cdot COOR^1OH^2NH_2^3$. Dargestellt durch längeres Kochen des mit HCl gesättigten Gemisches aus dem Chlorhydrat der S. und dem betreffenden A. *Methylester*, derbe, weiſse Nadeln (aus Bzl. + Lg.), F. 90°. — *Äthylester*, lange, weiſse Nadeln (aus verd. A.), F. 47°; giebt mit $FeCl_3$ braunrote Färbung oder braunroten Nd. — In ganz analoger Weise sind die Ester der *2-Oxy-5-amidobenzoësäure* zu erhalten.

Ester der m-Oxy-p-amidobenzoësäure, $C_6H_3 \cdot COOR^1OH^2NH_2^4$. Die zur Darst. der Ester nötige S. wurde aus p-Nitro-m-oxybenzoësäure durch Reduktion mit Sn und HCl erhalten; braune Blättchen (aus verd. A.), F. 216°, ll. in A. und Aceton. Durch $FeCl_3$ entsteht dunkelblaue Färbung oder brauner Nd. — *Methylester (Orthoform)*. Silberglänzende Blättchen (aus Bzl. oder W.), F. 120—121°; giebt mit $FeCl_3$ braune Färbung. Entsteht auch durch Reduktion des *p-Nitro-m-oxybenzoësäuremethylesters*, Nadeln (aus A.), F. 92°, mittels salzs. $SnCl_2$ in alkoh. Lsg. — *Äthylester*. In ähnlicher Weise gewonnen; silberglänzende Blättchen (aus Lg. oder Chlf.), F. 98°; giebt mit $FeCl_3$ braungelbe Färbung.

Ester der m-Amido-p-oxybenzoësäure, $C_6H_3 \cdot COOR^1 \cdot NH_2^3 \cdot OH^4$. B. sowohl durch Reduktion der m-Nitro-p-oxybenzoësäureester, als auch durch Esterifizierung der m-Amido-p-oxybenzoësäure. *Methylester (Orthoform neu)*. Dimorph; weiſse Krystalle (aus Chlf.), F. 110—111°, meist aber glänzende Nadeln (aus Chlf., Bzl. oder Eg.), F. 142°. $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. grün. Chlorhydrat, F. 225°. —

Äthylester, ebenfalls dimorph; zu Drusen vereinigte, silberglänzende Nädelchen (aus Chlf. und wenig Lg.), F. 84°, oder Blättchen (aus Eg.), F. 112°.

Amidoester der o-Kresotinsäure, $C_6H_2 \cdot COOH^1 \cdot OH^2 \cdot CH^5$. *Nitro-o-kresotinsäure* (NO_2 in -5 oder -6). B. Beim Nitrieren von o-Kresotinsäure in Eg. bei etwa 30°; schwach rötlich gefärbte Nädelchen (aus verd. A.), F. 199°. Die wss. Lg. färbt sich mit $FeCl_3$ dunkel kirschrot. — *Nitro-o-kresotinsäureäthylester*. Entsteht beim Nitrieren des o-Kresotinsäureäthylesters in Eg. bei 50°; feine, weiße Täfelchen (aus verd. A.), F. 63—64°. Geht durch Reduktion mittels Sn und HCl in *Amido-o-kresotinsäureäthylester* über, feine Nädelchen (aus verd. A.), F. 102°; die wss. Lg. giebt mit $FeCl_3$ braunrote Färbung oder roten Nd. — *Amido-m-kresotinsäureäthylester*, $C_6H_2(COOC_2H_5)^1 \cdot OH^2 \cdot CH^4_3 \cdot NH^5_2$(?). B. Durch Reduktion des beim Nitrieren mittels HNO_3-H_2SO_4-Gemisches aus m-Kresotinsäureäthylester entstehenden *Nitro-m-kresotinsäureäthylesters*, feine, weiße Nadeln (aus verd. A.), F. 73—74°, mittels Sn und konz. HCl in äth. Lg. Lange weiße Nadeln (aus A.), F. 85°; die wss. Lg. liefert mit $FeCl_3$ gelbbraune Färbung oder braunen Nd. — *Amido-p-kresotinsäureäthylester*, $C_6H_2(COOC_2H_5)^1 \cdot OH^2 \cdot CH^5_3 \cdot NH_2$(?). *Nitro-p-kresotinsäure*. B. beim Nitrieren von p-Kresotinsäure in Eg.; rötlichgelbe feine Nadeln (aus verd. A. oder Bzl.), F. 175°; färbt sich mit $FeCl_3$ dunkel kirschrot. — *Äthylester*, glänzende, hellgelbe Blättchen (aus Bzl.), F. 104—105°; liefert, mit Sn und konz. HCl reduziert *Amido-p-kresotinsäureäthylester*, weiße Nädelchen (aus verd. A.), F. 101°. Giebt mit $FeCl_3$ braungelbe Färbung oder schmutzigbraunen Nd.

Amidooxytoluylsäureester. *o-Oxy-o-toluylsäure*, $C_6H_2 \cdot COOH^1 \cdot CH^2_3 \cdot OH^?$ (Kalle, DRP. 91201), F. 145—146°, liefert beim Nitrieren ein Gemisch zweier Nitrooxytoluylsäuren, von denen die *α-Säure*, gelbe Nädelchen (aus verd. A.), F. 182°, sich auf Zusatz von Eis zur Nitrierungsfl. abscheidet, während die *β-Säure*, weiße, zu Drusen vereinigte, wasserhaltige Prismen, die bei 100° erweichen, dann erstarren und bei 208° (Dunkelfärbung, Gasentw.) schm., gel. bleibt. — *α-Amido-o-oxytoluylsäure*, zu Warzen vereinigte Nädelchen (aus h. W.), F. 202—204° (Zers.). — *Methylester*, braune Nädelchen (aus Chlf.), F. 129°. — *Äthylester*. B. aus α-Nitrooxytoluylsäureäthylester durch Reduktion mittels Sn und alkoh. HCl; prismatische Nadeln (aus Chlf.), F. 109—110°, deren wss. Lg. mit $FeCl_3$ violette Färbung oder schwarzblauen Nd. giebt. — *β-Amidooxytoluylsäure*. Prismen (aus h. W.), F. 221—222° (Dunkelfärbung, Gasentw.). Da sich die S. mit A. und Mineralsäure nicht verestern läßt, besitzt sie wahrscheinlich die Konstitution $C_6H_2 \cdot COOH^1 \cdot CH^2_3 \cdot OH^3 \cdot NH_2^6$. — Auch der *Oxytoluylsäureäthylester*, weiße, prismatische Krystalle, F. 69°, wird beim Behandeln mit HNO_3 in Eg. in ein Gemisch von Nitroestern übergeführt, von denen sich der *β-Nitrooxytoluylsäureäthylester*, schwach gelb gefärbte Nadeln (aus Bzl.), F. 143—145°, direkt abscheidet, während der *α-Nitroester*, gelbe Nadeln (aus A.), F. 72°, gel. bleibt; dieser entsteht auch durch Veresterung der α-Nitrooxytoluylsäure. — *β-Amidooxytoluylsäureäthylester*. Hellgelbe Krystalle (aus Bzl.), F. 113°; färbt sich in Lg. mit $FeCl_3$ violett.

Die *p-Oxy-o-toluylsäure*, $C_6H_2 \cdot COOH^1 \cdot CH^2_3 \cdot OH^5$ (Kalle, DRP. 91201), F. 83 bis 84°, läßt sich durch HNO_3 in Eg. bei 10—20° ebenfalls in ein Gemisch zweier Nitrosäuren umwandeln, von denen sich die *α-Nitrooxytoluylsäure*, gelbe, glänzende Nadeln (aus A.), F. 163—164°, auf Zusatz von W. abscheidet. Die in Lg. bleibende *β-Nitrooxytoluylsäure*, bernsteingelbe Prismen (aus Essigester), F. 196—197°, ist nicht esterifizierbar und hat daher wahrscheinlich folgende Konstitution: $C_6H_2 \cdot COOH^1 \cdot CH^2_3 \cdot OH^5 \cdot NO^6_2$. — *p-Oxy-o-toluylsäureäthylester*, kompakte, krystallinische M., F. 67°, liefert beim Nitrieren neben öligem *β-Nitroester* festen *α-Nitrooxytoluylsäureäthylester*, gelbe Nadeln (aus A.), F. 77—79°. Beide Nitroester werden durch Sn und alkoh. HCl zu den Amidoestern, *α-Amidooxytoluylsäureäthylester*, prismatische Nadeln (aus verd. A.), F. 92—94°; färbt sich in wss. Lg. mit $FeCl_3$ violettrot, und *β-Amido-*

oxytoluylsäureäthylester, weiſse Prismen (aus W. oder Lg.), F. 52°; Chlorhydrat, F. 110—111° (Zers.) reduziert.

Amidoprotokatechusäureäthylester, $C_6H_2(CO_2C_2H_5)^1(OH)_2^{3,4}NH_2$ (?). Wird aus *Nitroprotokatechusäureäthylester*, zu Drusen vereinigte gelbe Nädelchen (aus Chlf.), F. 165°, durch Reduktion mit einer Lsg. von $SnCl_2$ u. HCl in Eg. erhalten. Schwach rosa gefärbte Nadeln (aus Bzl. + Lg.), F. 89—90°; färbt sich in wss. Lsg. mit $FeCl_3$ braungelb. Chlorhydrat, weiſse Blättchen, F. 220°.

Amidoguajakolcarbonsäuremethylester, $C_6H_2(CO_2CH_3)^1OH^2 \cdot OCH_3^3NH_2$ (?). Guajakolcarbonsäuremethylester, F. 73° (FRITSCH, LIEBIG's Ann. **301**. 355; C. **98**. II. 712, giebt F. 63° an), wird durch HNO_3 in Eg. in *Nitroguajakolcarbonsäuremethylester*, gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 135°, übergeführt; durch Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl in Eg. entsteht daraus der Amidoester, gelbliche Nadeln (aus Bzl.), F. 130°, dessen wss. Lsg. durch $FeCl_3$ braungelb gefärbt wird.

Amidodimethyl-α-resorcylsäureäthylester, $C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)^1(OCH_3)_2^{3,5}NH_2^4$. B. aus *Nitrodimethyl-α-resorcylsäureäthylester*, blaſsgelbe Nadeln (aus A. oder Ä.), F. 130°, durch Reduktion mittels $SnCl_2$ und HCl in Eg.; zu Drusen vereinigte Nadeln, F. 49—50°, deren wss. Lsg. durch $FeCl_3$ violettrot gefärbt wird.

Amido-α-naphtolcarbonsäuremethylester, $C_{10}H_5(OH)(NH_2)COOCH_3$. Der beim Nitrieren des α-Naphtolcarbonsäuremethylesters in Eg. entstehende *Nitro-α-naphtolcarbonsäuremethylester*, gelbliche Nädelchen (aus Eg.), F. 161°, wird durch $SnCl_2$-HCl-Eg. zum Amidoester, gelbliche Wärzchen oder Oktaëder (aus Bzl. und Lg.), F. 128—129°, reduziert, der mit $FeCl_3$ keine Färbung giebt.

Amido-o-oxychinolincarbonsäuremethylester, $C_9H_4N(OH)(NH_2)COOCH_3$. Beim Nitrieren des *o-Oxychinolincarbonsäuremethylesters*, weiſse Prismen (aus Bzl.), F. 140° (giebt mit $FeCl_3$ Grünfärbung), in Eg. bildet sich das *Acetat* des *Nitro-o-oxychinolincarbonsäuremethylesters*, das bei 100° in den Ester selbst, gelbe Nädelchen (aus A. oder Holzgeist), F. 191°, übergeht. Durch Reduktion mittels $SnCl_2$-HCl-Eg. entsteht daraus der Amidoester, zu Warzen vereinigte Nädelchen (aus Bzl.), F. 120—121°, deren wss. Lsg. sich mit $FeCl_3$ braungelb färbt. — *o-Oxychinolincarbonsäureäthylester*, grünstichige Nadeln (aus Bzl. und Lg.), F. 87°.

II. Über die Reduktionsprodukte acylierter Oxynitrobenzoësäureester von **Alfred Einhorn** und **Balthasar Pfyl**. *2-Benzoyloxy-5-nitrobenzoësäuremethylester*, $C_6H_3(NO_2)^5(OCOC_6H_5)^2COOCH_3^1$. B. aus 5-Nitrosalicylsäuremethylester und Benzoylchlorid bei Wasserbadtemperatur. Prismen (aus abs. A. oder Lg.), F. 117—118°, unl. in verd. NaOH. Durch Reduktion mit Sn u. HCl erhält man daraus den *2-Benzoyloxy-5-amidobenzoësäuremethylester*, $C_6H_3(NH_2)^5(OCOC_6H_5)^2COOCH_3^1$, sechsseitige Tafeln oder Prismen (aus A.), F. 176°.

3-Nitro-4-acetyloxybenzoësäureäthylester, $C_6H_2(NO_2)^3(O \cdot COCH_3)^4CO_2 \cdot C_2H_5^1$. B. aus p-Oxy-m-nitrobenzoësäureäthylester u. Acetanhydrid in Pyridinlsg.; silberglänzende Blättchen (aus verd. A. oder Eg.), F. 39°. Liefert bei der Reduktion mittels $SnCl_2$-HCl-Eg. oder $SnCl_2$ und alkoh. HCl ein Gemisch des *p-Oxy-m-acetylamidobenzoësäureäthylesters* und, in gröſserer Menge, dessen Anhydroverb., den *α-Methylbenz-4,3-oxazolcarbonsäureäthylester*, $C_6H_3 \cdot CO_2^1 \cdot C_6H_2 < \begin{matrix} O \\ N \end{matrix} > C \cdot CH_3^{2,4}$, verfilzte Nadeln, F. 50°, der beim Erwärmen mit W. teilweise, völlig beim Kochen mit verd. A. oder Eg. in den *4-Oxy-3-acetylamidobenzoësäureäthylester*, mkr. Rhomben oder Prismen (aus A. oder Eg.), F. 199°, umgewandelt wird. Beim Erwärmen mit $ZnCl_2$ erhält man daraus wieder den Anhydroester.

3-Nitro-4-isobutyryloxybenzoësäureäthylester, $C_6H_2(NO_2)^3(OCOC_3H_7)^4CO_2C_2H_5^1$. B. aus m-Nitro-p-oxybenzoësäureäthylester und Isobutyrylchlorid in Pyridinlsg.; farbloses Öl, das durch salzsaures $SnCl_2$ zum *3-Isobutyrylamido-4-oxybenzoësäureäthylester*, weiſse Nadeln (aus A. oder Bzl.), F. 135—136°, reduziert wird. Daneben bildet

sich auch die Anhydroverb., der *α-Isopropylbenz-4,5-oxazolcarbonsäureäthylester*, $C_3H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2 < \overset{O}{\underset{N}{>}} C \cdot C_6H_7$, als farbloses, in verdd. SS. und Alkalien unl. Öl.

3-Nitro-4-benzoyloxybenzoësäuremethylester, $C_6H_2(NO_2)^3(OCOC_6H_5)^4CO_2CH_3^1$. B. aus m-Nitro-p-oxybenzoësäuremethylester und Benzoylchlorid. Weifse Nadeln (aus A.), F. 95°. Beim Eintragen in eine Lsg. der berechneten Menge $SnCl_2$ in alkoh. HCl entstehen sowohl *3-Benzoylamido-4-oxybenzoësäuremethylester*, zu Drusen vereinigte Blättchen (aus Methylalkohol), F. 241°, als auch dessen Anhydroverb., der *α-Phenylbenz-4,3-oxazolcarbonsäuremethylester*, weifse Nadeln (aus A.), F. 157—158°.

III. Über die Einwirkung von Natrium und Amylalkohol auf einige Amidooxybenzoësäureester von **Alfred Einhorn** und **Hugo Hütz**. Von den Amidoestern der drei Oxybenzoësäuren wurden der 5-Amido-2-oxybenzoësäuremethylester, das „Orthoform", und „Orthoform neu" mit Na und Amylalkohol behandelt, um sie in hexahydrierte Amidooxybenzoësäureester überzuführen. Die Hydrierung gelingt aber nicht; die nur aus den beiden Orthoformen erhaltenen krystallisierten Reaktionsprodd. erwiesen sich als die N-substituierten i-Amylamidooxybenzoësäuren, deren Ester nur geringes Anästhesierungsvermögen besitzen.

p-i-Amylamido-m-oxybenzoësäure, $C_6H_3(NH \cdot C_5H_{11})^4(OH)^3COOH^1$. Aus Orthoform. Weifse Nadeln (aus Bzl.), F. 171—172°. Auf Zusatz von $NaNO_2$ zur schwach gesäuerten Lsg. der S. fällt die *p-Nitroso-i-amylamido-m-oxybenzoësäure* aus, mkr. Blättchen (aus verd. A.), F. 152—153°. — *p-i-Amylamido-m-oxybenzoësäureäthylester*, weifse Nadeln (aus Bzl. + Lg.), F. 108—109°.

m-i-Amylamido-p-oxybenzoësäure, $C_6H_3(NH \cdot C_5H_{11})^3(OH)^4COOH^1$. Aus Orthoform neu. Brauner, amorpher Nd.; Chlorhydrat, F. 238°. — *Nitroso-m-i-amylamido-p-oxybenzoësäure*, $C_6H_2(OH)(N \cdot C_5H_{11} \cdot NO)COOH$, rosa gefärbte Blättchen (aus verd. A.), F. 157—158° (Gasentw.). — *m-i-Amylamido-p-oxybenzoësäureäthylester*, bräunlich gefärbte Nadeln (aus Bzl. + Lg.), F. 69—71°. (Liebig's Ann. **311**. 26—77. 23/5. [28/2.] München. Chem. Lab. der Kgl. Akad. d. Wiss.) Helle.

H. Kronberg, *Zur Kenntnis der Friedel-Crafts'schen Reaktion*. Vf. nimmt an, dafs bei der Friedel-Crafts'schen Synthese von Ketonen nicht, wie Boeseken vermutet, ein einfaches Additionsprod. von Aluminiumchlorid und Säurechlorid, z. B. $C_6H_5 \cdot COCl \cdot AlCl_3$ (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 19; C. **1900**. I. 756), sondern dafs unter Aufrichtung des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms eine wirkliche *Verbindung*, $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot O \cdot AlCl_3$, zustandekommt. Diese liefert mit Benzol $C_6H_5 \cdot C(C_6H_5)Cl \cdot O \cdot AlCl_3$, das nicht mehr mit KW-stoffen zu reagieren vermag und durch W. zerlegt wird zu Benzophenon und relativ beständigem $HO \cdot AlCl_3$. (J. pr. Chem. [2] **61**. 494—96. 29/5.) Rassow.

Wilhelm Meves, *Über die Einwirkung von Cyan auf aromatische Amine*. Vf. hat die Unters. der von Hofmann entdeckten, von dessen Schülern, sowie von E. Fischer, Bladin, Tiemann u. Zinkeisen, Vorländer, Bamberger u. de Guyter studierten Einwirkungsprodd. von *Cyan* auf *aromatische Amine* wieder aufgenommen. Das aus $Hg(CN)_2$ entwickelte Cyan wurde mit W. gewaschen, um die Verunreinigung der Aminlsgg. durch Polymerisierungsprodd. des Cyans zu vermeiden. Der Einw. wurden die Amine in alkoh. Lsg. unterworfen u. die Prodd. mit W. gefällt. *Cyananilin*, $(C_6H_5NH_2)_2(CN)_2$ (vgl. Hofmann, Liebig's Ann. **66**. 120; Senf, J. pr. Chem. 2] **35**. 513; C. **87**. 902) $= \begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot C : NH \\ | \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot C : NH \end{matrix}$, liefert, in Pyridin vorsichtig mit Acetylchlorid versetzt, eine violette Lsg., die mit W. eine in Ä. gröfstenteils unl. violette Fällung eines salzsauren Salzes giebt. Nach dem Behandeln mit NH_3 oder

Natronlauge, Aufnehmen der Base in Ä. erhält man beim Abdunsten das freie *Acetylderivat des Cyananilins*, $C_{30}H_{30}N_8O$, entstanden nach der Gleichung:

$$2C_{14}H_{14}N_4 + CH_3COCl = C_{30}H_{30}N_8O + HCl.$$

Violette Krystalle aus A. von 95%, F. 205—207°. In A., Ä., Bzl., Chlf., Aceton, Eg. ll., in verd. A. wl., in W. unl. Kons. Schwefelsäure nimmt mit violetter Farbe auf, die allmählich in gelb übergeht. $C_{30}H_{30}ON_8 \cdot 2HCl$, dunkle Fällung aus Ä. durch Salzsäure; grünlich messinggläuzende Krystalle aus Eg.; in Wasser, A., Ä. unl.; wird durch Eisen und Eg. farblos; ist wenig beständig, ebenso wie die Ausfärbungen. — *Benzoylderivat des Cyananilins*, $C_{21}H_{16}N_4$. B. Durch Eintropfen von Benzoylchlorid in die Pyridinlsg., Fällen mit W. und Aufnehmen in Ä. Außerordentlich feine rote Nadeln mit grünlichem Schimmer aus A. von 95%. F. 192 bis 193°. In Ä., Bzl., Eg., Aceton ll., in A. zl., in W. unl. Wird durch Mineralsäuren verschmiert. Hat Färbevermögen u. giebt eine Leukoverb. — *Cyananilin* reagiert mit Orthoameisensäureester nicht, enthält also wahrscheinlich keine Amidogruppe (vgl. WALTHER, J. pr. Chem. [2] **53**. 472; C. **96**. I. 92). — *Cyananilin* entsteht in geringer Menge durch Quecksilberoxyd aus Anilin u. Rubeanwasserstoff in sd. A.: $(-CNH \cdot SH)_2 + HNH \cdot C_6H_5 = [-C(NH) \cdot NH \cdot C_6H_5] + H_2S$; Nachweis durch die Farbenrkk. mit Acetyl- und Benzoylchlorid.

Cyantriphenylguanidin entsteht als Nebenprod. bei der B. des Cyananilins in um so geringerer Ausbeute, je mehr das Cyan im Überschuß ist.

Cyan-o-toluidin und *Cyan-p-toluidin* liefern mit Acylchloriden analoge, aber noch zersetzlichere Prodd. als das Cyananilin.

Acetylcyan-o-toluidinchlorhydrat, $C_{34}H_{38}ON_8 \cdot 2HCl$; dunkler Nd., aus der äth. Lsg. der Base mit wss. Salzsäure gefällt.

p-Anisidin liefert, in A. in kleinen Portionen mit Cyangas behandelt, einen gelben Nd., der sich in verd. Schwefelsäure teils löst, teils damit rot färbt; die Lsg. scheidet mit NH_3 weiße Flocken ab; die rote Substanz wird mit NH_3 wieder gelb. *Cyan-p-anisidin*, $C_{16}H_{18}O_2N_4 = [C_6H_4(OCH_3) \cdot NH \cdot C(NH)—]_2$. Farblose, silberglänzende Blättchen aus A., F. 207—209°. In W., PAe. und Lg. unl., in A., Chlf., Aceton, k. A. und k. Bzl. wl., in h. A., h. Bzl., Eg. und Pyridin ll. Giebt mit SS. gegen W. beständige Salze. $C_{16}H_{18}O_2N_4 \cdot 2HCl$, feine, weiße Nadeln aus W. durch konz. Salzsäure. — *Cyantri-p-anisylguanidin*, $C_{24}H_{28}O_3N_5$. Feine, gelbe Nadeln aus A., F. 154° unter Zers. In Ä., h. A., Bzl., Aceton, Pyridin ll., ebenso in Essigsäure unter Salzbildung und Rotfärbung, in k. A. und Bzl. wl., in PAe. fast unl. Starke Base, die auch mit organischen Säuren rote, wl. Salze liefert. — *Cyan-o-anisidin*, $C_{16}H_{18}O_2N_4$. Darst. wie bei der p-Verb. Längliche Prismen aus A., F. 205—207°. Löslichkeit wie bei der p-Verb. $C_{16}H_{18}O_2N_4 \cdot 2HCl$; feine Nadeln aus W. durch konz. Salzsäure. — *Cyantri-o-anisylguanidin*, $C_{24}H_{28}O_3N_5$, tritt nur in sehr geringer Menge auf, F. 152°. Liefert rote, wl. Salze. — *Cyan-p-phenetidin*, $C_{18}H_{22}O_2N_4 = [C_6H_4(OC_2H_5) \cdot NH \cdot C(:NH)—]_2$. Darst. u. Eigenschaften wie beim Cyan-p-anisidin, F. 208—210°. Liefert mit salpetriger S. Oxalylphenetidid. — *Cyantri-p-äthoxyphenylguanidin*, $C_{27}H_{33}O_3N_5$. Gelbe Krystalle, F. 139—141°. Acetat, $C_{27}H_{33}O_3N_5 \cdot C_2H_4O_2$, tief roter Nd. aus h. Eg. und etwas W. beim Erkalten, F. 195—200°. $C_{27}H_{33}O_3N_5 \cdot HCl$, rote Fällung aus der Ä.-Lsg. der Base mit verd. Salzsäure. Bei Ausschluß von W. wurden wahrscheinlich Salze mit 2 Äq. S. gewonnen.

α-Naphtylamin gab mit Cyan keine faßbaren Prodd. *β-Naphtylamin* liefert in starker Essigsäure mit Cyan kein Cyan-β-naphtylamin, sondern nur das rote Acetat des Guanidinderivates, das mit NH_3 zerlegt wurde. *Cyantri-β-naphtylguanidin*, $C_{33}H_{28}N_6$. Gelbe M., F. 225—226°. In organischen Mitteln wl., in W. unl. Die roten Salze wurden schon durch W. zersetzt.

Benzidin ergiebt in A. mit Cyan das dunkelrote, amorphe *Cyanbenzidin*,

$C_{26}H_{24}N_6 = [H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH)-]_2$ (vergl. WITTENSTEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 3. 723). In Ä., A., Bzl., Lg., PAe., Chlf., Aceton swl., in Eg., Pyridin, Anilin ll. Bildet mit SS. sehr unbeständige rote Salze, die leicht in Ammoniak, Benzidin u. Oxalsäure zerfallen. Platinsalz, $(C_{26}H_{24}N_6) \cdot H_2PtCl_6$; B. aus dem alkoh. Gemisch der Base und H_2PtCl_6 durch Salzsäure; amorphe Fällung. Siedende verd. Natronlauge spaltet NH_3 u. Benzidin heraus; einmal wurde in gröſserer Menge aus dem unlöslichen Rückstande durch Toluol ausgezogen eine *Verbindung* $C_{14}H_{12}N_4$. B. $C_{26}H_{24}N_6 = C_{14}H_{12}N_4 + C_{12}H_{12}N_2$. Krystalle aus Toluol. — Diphenylin u. Tolidin liefern nur Harze. *Cyandianisidin*, $(C_{14}H_{16}O_2N_2)_2(CN)_2$. B. In A. Rote, amorphe, wl. Substanz.

Cyan-p-phenylendiamin (über o-Verbb. s. BLADIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 666), $[C_6H_4(NH_2)_2]_2(CN)_2$. Dunkelrote, amorphe Fällung aus A. In W., Ä., Chlf., PAe. unl., in A., Bzl., Aceton swl., in Amylalkohol l., in Pyridin u. Eg. ll. Konz. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen mit roter Farbe; beim Erwärmen Abspaltung von NH_3 und Oxalsäure.

Cyan reagiert nur mit primären Aminen; besetzte o-Stellung wirkt etwas hindernd; einfache Monamine geben neben dem Anlagerungsprod. ein Guanidinderivat; p-Phenylendiamin liefert kein cyklisches Derivat wie o-Phenylendiamin, sondern ähnelt in seinem Verhalten dem Benzidin. (J. pr. Chem. [2] 61. 449-76. 29/5. Dresden. Organ. Lab. d. techn. Hochschule.) RASSOW.

Henry L. Wheeler, *Untersuchungen über die Natriumsalze der Amide.* Vf. untersucht die relative Leichtigkeit, mit der gewisse Säureamide Natriumsalze liefern, um durch Vergleichung festzustellen, ob bei den metameren Reihen

$$R-NH \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{C}-H \quad \text{und} \quad H-NH \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{C}-R$$

stereochemische Interferenzen nachweisbar sind. Die Verss. wurden so angestellt, daſs molekulare Mengen der Amide in Bzl. eine Stunde lang mit einer bestimmten Menge von 4,7%igem Natriumamalgam gekocht wurden, worauf die Menge des gebildeten Natriumsalzes bestimmt wurde. Eine Vergleichsreihe: Formanilid, Acetanilid, Oxanilid und Benzanilid, zeigt, daſs die Stärke der betr. S. nicht bestimmend für die Salzbildungsfähigkeit des Amids ist. Z. B. bildet Benzanilid leichter ein Natriumsalz, als Acetanilid. Auch die Basizität des Amids übt keinen bestimmenden Einfluſs aus. Die Hauptverss. waren diejenigen, die nachweisen sollten, welche der beiden Formen RNHCOH oder HNHCOR zur Salzbildung geneigter ist. Die Verss sprechen dafür, daſs das Natrium in den Salzen an Sauerstoff gebunden ist, doch sind die Resultate nicht in allen Fällen sicher. Auch über den Einfluſs substituierender Gruppen in aromatischen Amiden macht Vf. in gleicher Weise Verss. Die Derivate der 2-4-6-Trimethylbenzoësäure sind, wie die anderen di-o-substituierten SS., sehr inaktiv in allen Rkk., bei denen vermutlich eine Addition an die Ketogruppe stattfindet. Dagegen bildet das 2-4-6-Trimethylbenzamid praktisch ebenso leicht ein Natriumsalz, wie o-Toluamid. Da sich hierbei keine stereochemische Interferenz zeigt, scheint es, als ob direkte Substitution eintrete, und das Natrium an Stickstoff gebunden sei. Nun bildet aber sowohl dies Amid, als auch 2-4-6-Tribrombenzamid, bei dem die stereochemische Interferenz besonders stark ist, sehr leicht ein Additionsprod. mit Alkali, u. hierdurch wird es wahrscheinlich, daſs das Metall in den Natriumsalzen an Sauerstoff gebunden ist. Daſs diese Alkaliadditionsprodd. die Elemente des Alkalis an die Ketogruppe gebunden haben und nicht nur sogen. molekulare Verbb. sind, folgt aus dem Verhalten des Natriumhydratadditionsprod. des Thioacetanilids gegen Benzoylchlorid, wobei sich Acetanilid und Thiobenzoësäure bilden.

Es wurden die Natriumsalze folgender Amide dargestellt: Formanilid, Acetanilid, *Oxanilid*, $C_6H_5NHCOCONaNC_6H_5$, Benzanilid, *Benzamid*, C_7H_6NONa, Äthylbenzamid, Benzylbenzamid, *Oxindol*, C_8H_6NONa, *Phtalimidin*, C_8H_6NONa, Phenyloxamid, *o-Formtoluid*, C_8H_8NONa, *o-Toluamid*, C_8H_8NONa, *α-Formnaphtalid*, $C_{11}H_8NONa$, *α-Naphtamid*, $C_{11}H_8NONa$, *2,4,6-Trimethylformanilid*, $C_{10}H_{12}NONa$, *2,4,6-Trimethylbenzamid*, $C_{10}H_{12}ONa$. Außerdem wurden erhalten Kaliumhydratadditionsprodd. von 2,4,6-Trimethylbenzamid, 2,4,6-Tribrombenzamid und Natriumhydratadditionsprodd. von 2,4,6-Tribrombenzamid u. Thioacetanilid. Neu beschrieben wird schließlich *2,4,6-Tribrom-N-dimethylbenzamid*, $C_9H_7Br_3CON(CH_3)_2$. Es entsteht aus dem Säurechlorid u. Dimethylamin in wss.-methylalkoh. Lsg. Farblose Prismen aus Bzl.-Lg., F. 85—86°. (Amer. Chem. J. **28**. 453—71. Juni. [28/2.] New-Haven.) POSNER.

W. Vaubel, *Über das Phenylimid.* Behandelt man gewöhnliches *Diazoamidobenzol*, $C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$, mit Zinkstaub in alkoh.-alkal. Lsg., so geht die tiefrote Färbung der Fl. alsbald in gelb über, der als Verunreinigung vorhandene Farbstoff verschwindet, und man erhält zunächst reines Diazoamidobenzol vom F. 98°. Läßt man die Reduktion dann weitergehen, so verflüchtigen sich mit den Alkoholdämpfen *Benzol*, *Anilin* und *Phenylhydraxin* (?); ist nach 2 Stdn. der A. fast völlig abdestilliert, so säuert man mit Schwefelsäure an; neben schwärzlichem Harz scheidet sich hierbei ein gelbliches Öl ab, das aus der sauren Fl. mit Wasserdampf leicht übergetrieben werden kann. Das Öl (Maximalausbeute bisher 14 g Rohprodukt aus 100 g Diazoamidobenzol) erwies sich durch Analyse u. Bestimmung der DD. als *Phenyldiimid*, $C_6H_5 \cdot N : NH$, bezw. wegen der Beständigkeit gegen Reduktionsmittel vielleicht $C_6H_5 \cdot N \vdots NH$. Schwach gelb gefärbte Fl., Kp. 162—164°; besitzt starken Bittermandelgeruch; D. etwa gleich der des Anilins; zeigt basische u. etwas stärkere saure Eigenschaften; wl. in W.; ll. in A., Ä., Bzl.; an der Luft anscheinend unverändert haltbar; reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht; wird durch Erhitzen oder Schlag nicht zur Explosion gebracht; ist ein starkes Krampfgift. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1711—13. 25/6. [7/6.] Techn. Hochschule. Darmstadt.) STELZNER.

T. Klobb, *Einwirkung von Phenylisocyanat u. Anilin auf einige γ-Ketonsäuren.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 520—29. — C. **1900**. I. 1289.) DÜSTERBEHN.

F. D. Chattaway, K. J. P. Orton und **W. H. Hurtley**, *Die Stickstoffchloride, die sich vom m-Chloracetanilid ableiten lassen, und ihre Umbildungen.* Die Einw. von unterchloriger S. auf m-Chloracetanilid ist schon untersucht worden. Die gebildeten Stickstoffchloride und deren Umbildungen werden durch folgendes Schema veranschaulicht:

$$C_6H_4Cl \cdot N{<}^{Cl}_{Ac}\begin{pmatrix} N & Cl \\ 1 & 3 \end{pmatrix} \longrightarrow C_6H_3Cl_2 \cdot N{<}^{H}_{Ac}\begin{pmatrix} N & Cl & Cl \\ 1 & 3 & 4 \\ 1 & 3 & 6 \end{pmatrix} \text{ und}$$

$$C_6H_2Cl_2 \cdot N{<}^{Cl}_{Ac}\left\{\begin{matrix} N & Cl & Cl \\ 1 & 3 & 4 \\ 1 & 3 & 6 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N & Cl & Cl & Cl \\ 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & 3 & 4 & 6 \\ 1 & 2 & 3 & 6 \end{matrix} \Bigg\} C_6H_2Cl_3N{<}^{H}_{Ac}.$$

Jedes der drei Trichloracetanilide liefert Stickstoffchloride, welche in ein und dasselbe Tetrachloracetanilid (NH : Cl : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4 : 6) übergehen. Bei der Umbildung dieser Stickstoffchloride, in denen eine m-Stellung besetzt ist, tritt die Bildung von o-Derivaten in größerem Umfange ein, als bei der Umbildung der Stickstoffchloride, die sich vom Acetanilid ableiten (Seite 44). Folgende Substanzen werden beschrieben: *m-Chlorphenylacetylstickstoffchlorid*

(*Acetylchloramido-3-chlorbenzol*), $C_6H_4Cl \cdot NCl \cdot COCH_3$. Kleine Prismen, F. 93°. *3 : 4-Dichlorphenylacetylstickstoffchlorid* (*Acetylchloramido-3 : 4-dichlorbenzol*). Sehr dünne Prismen, F. 92°. *2 : 5-Dichlorphenylacetylstickstoffchlorid* (*Acetylchloramido-2 : 5-dichlorbenzol*), $C_6H_3Cl_2 \cdot NCl \cdot COCH_3$. Kleine Prismen, F. 73°. *2 : 3 : 4-Trichlorphenylacetylstickstoffchlorid* (*Acetylchloramido-2 : 3 : 4-trichlorbenzol*), $C_6H_2Cl_3 \cdot NCl \cdot COCH_3$. Prismen, F. 113—114°. *2 : 4 : 5-Trichlorphenylacetylstickstoffchlorid* (*Acetylchloramido-2 : 4 : 5-trichlorbenzol*), $C_6H_2Cl_3 \cdot NCl \cdot COCH_3$. Rosetten von kurzen, dicken Prismen, F. 96°. *2 : 3 : 6-Trichlorphenylacetylstickstoffchlorid* (*Acetylchloramido-2 : 3 : 6-trichlorbenzol*), $C_6H_2Cl_3 \cdot NCl \cdot COCH_3$. Kleine, vierseitige Prismen oder Platten, F. 116°. *2 : 3 : 4 : 6-Tetrachlorphenylacetylstickstoffchlorid* (*Acetylchloramido-2 : 3 : 4 : 6-tetrachlorbenzol*), $C_6HCl_4 \cdot NCl \cdot COCH_3$. Kleine Prismen, F. 97°. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 125—26. 13/6.) POSNER.

L. Rügheimer, *Diazobenzolnitrat aus Nitrosophenylhydrazin.* Beim Einleiten von N_2O_3 (aus arseniger S. und Salpetersäure) in eine verd., absol. äther. Lsg. von *Nitrosophenylhydrazin*, $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH_2$, scheidet sich alsbald *Diazobenzolnitrat*, $C_6H_5 \cdot N(:N) \cdot O \cdot NO_2$, ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1718. 25/6. [9/6.] Chem. Inst. d. Univ. Kiel.) STELZNER.

R. Stollé u. **A. Benrath**, *Über einige Metallverbindungen des Dibenzoylhydrazins und die Überführung des Dibenzoylhydrazins in Azodibenzoyl.* Werden äquimolekulare Mengen *Dibenzoylhydrazin*, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot NH \cdot COC_6H_5$, und KOH in A. gekocht, so scheidet sich die *Monokaliumverbindung*, $C_{14}H_{11}O_2N_2K$, in flachen, glänzenden Nädelchen ab. Aus der Lsg. dieses Salzes in viel W. fällt $AgNO_3$ das *Silbersalz*, $C_{14}H_{11}O_2N_2Ag$, als gelbliches, lichtbeständiges Pulver. — Bei der Einw. von äther. Jodlsg. auf letzteres hinterbleiben im unl. Rückstand AgJ und reichliche Mengen Dibenzoylhydrazin, während aus dem eingeengten Filtrat *Azodibenzoyl*, $C_6H_5CO \cdot N : N \cdot COC_6H_5$, in orangegelben Nädelchen krystallisiert, die bei 117—118° schm. und bei raschem Erhitzen über den F. schwach verpuffen. In Ä. mit roter Farbe ll.; l. in A.; unl. in W.; beim Kochen mit A. entweicht nur ein Teil des Stickstoffs, und die farblos gewordene Fl. scheint dann Dibenzoylhydrazin zu enthalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1769—70. 25/6. [6/6.] Chem. Inst. der Univ. Heidelberg.) STELZNER.

P. Cazeneuve, *Über die organo-metallischen Cupro- und Merkuroverbindungen des Diphenylcarbazons. Die Cuproverbindung des Diphenylcarbazons* (I.) entsteht auf Zusatz einer alkoh. Lsg. von 1 Mol. des sauren Diphenylcarbazids zu einer wss. Lsg. von 2 Mol. Kupferacetat. Dunkelvioletter Nd. mit braunroten Reflexen, der rasch mit eiskaltem W. gewaschen und im Vakuum getrocknet, sich schon unterhalb 100° unter Explosion zers. Die Verb. ist unl. in W., l. in A., Ä., Bzl., CS_2, vor allem aber in Chlf. Die letztgenannte, violette Lsg. zers. sich von selbst, besonders bei Ggw. von wenig A., unter Abscheidung von Cu_2Cl_2 u. B. von *Carbodiazid* (III.).

I. $CO<\begin{matrix}N\overline{Cu \cdot N}Cu \cdot C_6H_5\\ N : N \cdot C_6H_5\end{matrix}$ II. $CO<\begin{matrix}NH\overline{g \cdot NH}g \cdot C_6H_5\\ N : N \cdot C_6H_5\end{matrix}$ III. $CO<\begin{matrix}N : N \cdot C_6H_5\\ N : N \cdot C_6H_5\end{matrix}$

HNO_3 reagiert energisch mit der Kupferverb., konz. H_2SO_4 u. HCl zers. sie in der Kälte unter B. interessanter Prodd., auf die Vf. später zurückkommen wird. Eine alkoh. Lsg. des *Diphenylcarbazids* ist ein sehr empfindliches *Reagens auf Kupfersalze* und übertrifft in dieser Beziehung das Kaliumferrocyanid, jedoch mufs die Rk. in neutraler Lsg. ausgeführt werden.

Die *Merkuroverbindung des Diphenylcarbazons* (II.) entsteht aus dem Diphenylcarbazid und Merkuriacetat wie die Cuproverb. Intensiv blauer Nd., der viel beständiger ist, als die Kupferverb., im übrigen aber dieser gleicht. Das Diphenyl-

carbazid ist ein äufserst empfindliches *Reagens auf die Hg-Salze organischer Säuren und auf Quecksilbernitrat.* Es ruft in neutralen Lagg. eine intensiv blaue Färbung hervor, die noch in einer Verdünnung von 1 : 100 000 sichtbar ist. Die Halogenverbb. des Hg geben diese Rk. nicht. Bei 170—200° reagiert das Diphenylcarbazid selbst mit metallischem Hg; es entsteht eine blauviolette, in Chlf. mit violetter Farbe l. Verb., die ohne Zweifel mit der eben beschriebenen identisch ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1561—63. [5/6.*].) DÜSTERBEHN.

J. Emerson Reynolds, *Untersuchungen über Siliciumverbindungen. VI. Über Silikodiphenyldiimid und Silikotriphenylguanidin.* Vf. hat früher (J. Chem. Soc. London **55**. 474) das wohldefinierte krystallinische Silikophenylamid, $Si(NHC_6H_5)_4$, als erste einer neuen Klasse von Verbb. beschrieben, in denen Silicium nur an Stickstoff gebunden ist. Es wurde damals festgestellt, dafs, wenn diese Verb. im Vakuum auf ihren F. (137°) erhitzt wird, Anilin abgespalten wird, und ein Gemisch von Siliciumverbb. entsteht. Bei der näheren Unters. dieser Prodd. wurde das *Silikodiphenyldiimid*, $Si(NC_6H_5)_2$, entdeckt, das in zwei Modifikationen existiert. Die eine ist unl. in Bzl., die andere l. in Bzl. Letztere wird durch Lg. in kleinen Tropfen gefällt, die allmählich in die unlösliche Form übergehen. *Silikotriphenylguanidin*, $SiNC_6H_5(NHC_6H_5)_2$, wurde aus obigen Produkten in kleinen, kurzen, rhombischen Prismen isoliert, die l. in Bzl. sind. Es wird, wie alle derartigen organ. Siliciumverbb., durch SS., sowie durch W. und A. zers. Fortgesetzte Einw. von Hitze auf das Diimid erzeugt eine *Verbindung* $Si_2(NC_6H_5)_3$. Dieselbe verkohlt bei hoher Temperatur nicht und liefert beim Erhitzen in trockenem Ammoniak eine M., die annähernd die Zus. $Si_2(NH)_2NC_6H_5$ hat. Weiter konnte die Zers. ohne Abscheidung von Kohle nicht fortgeführt werden. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 133. 13/6.) POSNER.

Roland Scholl u. **Wilhelm Nörr**, *Einwirkung von Bromcyan auf Dimethyl- und Diäthylanilin.* Bei der Einw. des Bromcyans auf aromatische KW-stoffe in Ggw. von $AlCl_3$ entstehen, wie die Vff. vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1052; C. **99**. I. 1094) gezeigt haben, vorwiegend Kyanidine, bei der Einw. auf Phenoläther dagegen Nitrile und Bromierungsprodd. Gegen Dialkylaniline (vergl. J. v. BRAUN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1438; C. **1900**. II. 44) verhält das Bromcyan sich wie andere Säurebromide, z. B. das Acetylbromid (STÄDEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 1947; vgl. HESS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 685); es entsteht ein Cyanalkylanilin, und die abgesprengte Alkylgruppe vereinigt sich als Bromalkyl mit einem anderen Teil des tertiären Amins zu einem quaternären Ammoniumbromid. Primär addieren sich die Reaktive vermutlich; aber das so gebildete Derivat des fünfwertigen Stickstoffs enthält zwei negative Gruppen (Br und CN) und zerfällt deshalb leicht unter Abspaltung von Bromalkyl. Die Rk., deren Gesamtverlauf z. B. durch das Schema

$$C_6H_5\cdot N(CH_3)_2 + CH_3\cdot Br = C_6H_5\cdot N(CH_3)_3\cdot Br$$

wiederzugeben wäre, ist sterischen und dynamischen Einflüssen unterworfen: mit wachsender Gröfse der Alkyle verlangsamt sie beträchtlich. — Trägt man in 100 g *Dimethylanilin* 43,8 g Bromcyan ein, so erfolgt unter Selbsterwärmung und Grünfärbung der Fl. Lsg.; nachdem noch 1 Stde. auf 100° erwärmt worden ist, bildet der Rohrinhalt eine mit blauem Öl durchtränkte Krystallmasse. Ä. extrahiert hieraus das *Methylcyananilid*, sowie den blauen Farbstoff. Letzterer wird aus der Chloroformlsg. des Ätherrückstandes durch Lg. als Öl gefällt, worauf man durch Einstellen der abgegossenen Lsg. in eine Kältemischung das $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CN$ in Blättchen

vom F. 31—32° erhält. Die gleiche Verb. bildet sich, während die Fl. in Ä unl., in W. ll., sehr hygroskopische Nadeln von *Methylanilinbromhydrat*, $C_7H_{10}NBr$, abscheidet, aus Monomethylanilin u. Bromcyan in Ä. — Der nach dem ersteren Verf. erhaltene, in Ä. unl. Teil des Reaktionsprod. besteht aus *Trimethylphenylammoniumbromid*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Br$; Nadeln aus A. + Ä.; harte Prismen aus langsam erkaltendem A.; F. 213—214°; der F. der hygroskopischen, bitter schmeckenden Verb. wurde von BISCHOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3017; C. **99**. I. 264) zu 203—204° angegeben. Bei 240° tritt nur eine unvollständige Spaltung in Dimethylanilin und Brommethyl ein. — *Diäthylanilin*, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$, reagiert mit Bromcyan erst bei 100°; aus der erhaltenen grünen Fl. zieht W. eine kleine Menge gelblicher, hygroskopischer Krystalle, wohl Triäthylphenylammoniumbromid, aus; der in Ä. l. Teil des Reaktionsprod. bestand aus *Bromäthyl* (Kp. 38°), unverändertem Diäthylanilin u. dem *Äthylcyananilid*, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CN$ (Kp. 269—271°), das von CLOËZ und CAHOURS (LIEBIG's Ann. **90**. 94) aus Äthylanilin und Chlorcyan bereits erhalten worden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1550—54. 11/6. [7/5.] Chem. Lab. d. techn. Hochschule. Karlsruhe.) STELZNER.

Roland Scholl und **Wilhelm Nörr**, *Einwirkung von Bromcyan auf Phenole.* Ganz anders wie auf KW-stoffe, Phenoläther und Dialkylaniline (vgl. voranstehendes Ref.), wirkt das Bromcyan auf Phenol ein. Beim zwölfstündigen Erhitzen eines Gemisches von 100 g *Phenol* und 136 g Bromcyan im Rohr auf 130° bildete sich eine hellbraune, nach Blausäure riechende Fl., die etwas Bromammonium abschied und beim Fraktionieren als Hauptprod. *p-Bromphenol*, C_6H_5BrO (F. 63—64°; Kp_{17}. 124 bis 125°), gab. — Auch in anderen Fällen scheint das Bromcyan als gelindes Bromierungsmittel Verwendung finden zu können; aus *Resorcin* erhielten die Vff. so ein Monobromresorcin, über welches noch Näheres berichtet werden soll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1555. 11/6. [7/5.] Chem. Lab. der Techn. Hochschule. Karlsruhe.) STELZNER.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. L. Die drei Natriumnitrophenolate.* (Vorläufige Mitteilung, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1494; C. **94**. II. 193.) *o-Nitrophenolnatrium* reagiert bei Wasserbadtemperatur mit α-Bromfettsäureestern kaum; bei 160° setzten sich in vier Stunden um mit *α-Brompropionsäureester* 99%, mit *α-Brombuttersäureester* 35%, mit *α-Bromisobuttersäureester* 11%, mit *α-Bromisovaleriansäureester* 12%. Wegen der geringen Umsetzung bei den beiden letzten Estern wurden die Ausbeuten an Verkettungsprodd. nicht bestimmt. Durch **Fränkel** und **Gohs** wurden isoliert: *o-Nitrophen-α-oxypropionsäureäthylester*, $C_{11}H_{13}O_5N = NO_2^2 \cdot C_6H_4 \cdot O^1 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Lange Nadeln aus A., Schüppchen aus verd. A. F. 48°. In organischen Mitteln ll.; in W. wl. Wird durch Kali glatt verseift. — *o-Nitrophen-α-oxypropionsäure*, $C_9H_9O_5N$. Schwach gelbliche Nadeln aus W. mit etwas A. F. 157—159°. In k. W., in Bzl. u. Lg. wl., in A., Ä., Aceton, Chlf. ll. — *Methylphenmorpholon*, $C_9H_9O_3N = C_6H<\begin{matrix}NH \cdot CO \\ O— CH \cdot CH_3\end{matrix}$. B. Aus dem o-Nitrophen-α-oxypropionsäureester durch Salzsäure u. Zinkstaub in Ggw. von etwas A. Kleine Nadeln aus A. von 40%. F. 143—144°. In organischen Mitteln außer k. Bzl. und Lg. ll. In konz. SS. l., wird durch Kali wieder abgeschieden. — *o-Nitrophen-α-oxybuttersäureäthylester*, $C_{12}H_{15}O_5N = NO_2^2 \cdot C_6H_4 \cdot O^1 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln aus A. F. 40°. Der Propionverb. ähnlich. — *o-Nitrophen-α-oxybuttersäure*, $C_{10}H_{11}O_5N$. Durch Kali in glatter Rk. gewonnen. Schwach gelbliche Blättchen aus W. mit etwas A. F. 99—101°. In organischen Mitteln und h. W. ll., in k. W. wl. — Bei der Reduktion des Esters mit Zinkstaub und Salzsäure entstand ein Gemisch vom F. 114—120°; bei der Behandlung mit Sodalsg. blieb ein Teil ungelöst und war chlorhaltig, während aus der Lsg. das chlorfreie Morpholon (F. 86—96°) in sehr geringer

Menge ausfiel. — *Chlorphenäthylmorpholon*, $C_{10}H_{10}O_2NCl = C_6H_3Cl<\begin{matrix}NH\cdot CO\\ O—CH\cdot C_2H_5\end{matrix}$. Farblose, zu undurchsichtigen Warzen vereinigte Nadeln. F. 144—146°. — *o-Nitrophen-α-oxyisovaleriansäureäthylester*, $C_{13}H_{17}O_5N = NO_2^2\cdot C_6H_4\cdot O^1\cdot CH(i\text{-}C_3H_7)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. B. In geringer Menge aus o-Nitrophenolnatrium und α-Bromisovaleriansäureester bei 190—200° in 24 Stunden. Braunes, dickes Öl. Kp_8. 198—208°. Liefert bei der Verseifung ein öliges Prod., aus dem bei langsamem Verdunsten einer Ä.-Lg.-Lsg. geringe Mengen schwach gefärbter Nadeln, F. 83—85°, isoliert wurden.

Nach Versa. von **Preedit** reagiert o-Nitrophenolnatrium mit Isobutyrylchlorid bei 15° gar nicht; erst bei längerem Kochen entsteht *Isobuttersäure-o-nitrophenylester*, $C_{10}H_{11}O_4N = NO_2^2\cdot C_6H_4\cdot O^1\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. Ausbeute 80% der Theorie. Gelbes, ziemlich dünnflüssiges Öl. Kp_5. 163—164°. Durch aktiviertes Aluminium entsteht daraus ein dunkelbraunes (Azo-?)Derivat, F. 260°, mit Eg. und Zink oder Natriumamalgam rote Körper; auch mit Zinn und Salzsäure wird nicht der Amidoester gewonnen, sondern unter Verseifung *o-Amidophenol*.

m-Nitrophenolnatrium. Darst. nach **Alexejew** u. **Werner** (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **21**. 479) setzt sich auch bei 100° mit Brompropionester sehr langsam um, bei 160° in vier Stunden aber mit allen vier Estern zu ca. 96%; bei α-Bromisovalerianester findet aber während der Rk. oder der Vakuumdest. beträchtliche Rückbildung von m-Nitrophenol statt. *m-Nitrophen-α-oxypropionsäureäthylester*, $C_{11}H_{13}O_5N = NO_2^3\cdot C_6H_4\cdot O^1\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Bräunliches, schweres, stechend nach Zwiebeln riechendes Öl. Kp_7. 187°; Kp_{760}. 295—296°. Zers. sich etwas beim Destillieren. — *m-Nitrophen-α-oxypropionsäure*, $C_9H_9O_5N$. B. Glatt durch Kali. Gelbe Nädelchen. F. 107—110°. In W. und Lg. l. Zers. sich allmählich an der Luft. — *m-Nitrophen-α-oxybuttersäureäthylester*, $C_{12}H_{15}O_5N = NO_2^3\cdot C_6H_4\cdot O^1\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Gelbes Öl von stechendem, zwiebelähnlichem Geruch. Kp_5. 184° unter teilweiser Zers. — *m-Nitrophen-α-oxybuttersäure*, $C_{10}H_{11}O_5N$. Schwach gelbe, an Kiefernzweige erinnernde Nadelaggregate aus Ä.-Lg. F. 94,5—95,5°. Zers. sich an der Luft. — *m-Nitrophen-α-oxyisobuttersäureäthylester*, $C_{12}H_{15}O_5N = NO_2^3\cdot C_6H_4\cdot O^1\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Gelbes Öl von zwiebelartigem Geruch. Kp_5. 175,8.° — *m-Nitrophen-α-oxyisobuttersäure*, $C_{10}H_{11}O_5N$. Schöne, gelbe, primatische Nadeln aus Ä.-Lg. F. 97,7—98°. Zers. sich an der Luft. — *m-Nitrophen-α-oxyisovaleriansäureäthylester*, $C_{13}H_{17}O_5N = NO_2^3\cdot C_6H_4\cdot O^1\cdot CH(i\text{-}C_3H_7)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Gelbbraunes Öl. $Kp_{8,5}$. 187°. Bei der Verseifung wurde neben m-Nitrophenol die S. erst als Öl gewonnen. — *m-Nitrophen-α-oxyisovaleriansäure*, $C_{11}H_{13}O_5N$. Farblose, lange Nadeln aus Lg. F. 82°. In Lg. wl., in A., Ä., Bzl. sll.

p-Nitrophenolnatrium fällt aus 96%ig. A. durch Natronlauge in gelben Krystallen, $C_6H_4O_3NNa + 4\,H_2O$, die bei 120° wasserfrei und rot werden; setzt sich in Lg. bei 65—70° mit Brompropionester nicht um; bei 160° in 4 Stunden ist die Umsetzung mit α-Brompropionester 92%, mit α-Brombuttersäureester 42%, mit α-Bromisobuttersäureester 18%, mit α-Bromisovaleriansäureester 15%. Von **Wengel** wurden dargestellt: *p-Nitrophen-α-oxypropionsäureäthylester*, $C_{11}H_{13}O_5N = NO_2^4\cdot C_6H_4\cdot O^1\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Öl, das bald erstarrt. Kleine, farblose, flechtenartig in einander gewachsene Nädelchen aus A. F. 59—61,5°; Kp_4. 195,5°. In organischen Mitteln ll. — *p-Nitrophen-α-oxypropionsäure*, $C_9H_9O_5N$. Farblose, verfilzte Nädelchen aus Ä. oder Bzl. F. 142,5—143°. In W., CS_2, Lg., k. Bzl. u. Chlf. wl., in A., Ä., Eg. ll. — *p-Nitrophen-α-oxybuttersäureäthylester*, $C_{12}H_{15}O_5N = NO_2^4\cdot C_6H_4\cdot O^1\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Hellgelbes Öl. Kp_{10}. 207—208°. *p-Nitrophen-α-oxybuttersäure*, $C_{10}H_{11}O_5N$. Blättchen, bei langsamem Erkalten Nadeln aus W. F. 116°. In k. W., CS_2 und Lg. wl., in A., Ä., Bzl., Chlf., Eg. ll. — *p-Nitrophen-α-oxyisobuttersäureäthylester*, $C_{12}H_{15}O_5N = NO_2^4\cdot C_6H_4\cdot O^1\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Öl. Kp_{12}. 190°. —

p-Nitrophen-α-oxyisobuttersäure, $C_{10}H_{11}O_5N$. Prismen aus W. In k. W., CS_2, Lg. wl., in A., Ä., Bzl. ll. — *p-Nitrophen-α-oxyisovaleriansäureäthylester*, $C_{15}H_{17}O_5N = NO_2^4 \cdot C_6H_4 \cdot O^1 \cdot CH(i\text{-}C_3H_7) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. In leidlicher Ausbeute bei zehnstündigem Erhitzen der Komponenten auf 180—190°. Gelbes Öl. Kp_{15}. ca. 200°. — *p-Nitrophen-α-oxyisovaleriansäure*, $C_{11}H_{13}O_5N$. B. Durch wss. Kali. Schwach gelbe Blättchen aus W. mit etwas A. F. 134—135°. In W., Lg., k. Bzl. wl., in A., Ä., Chlf., Aceton l. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1591—1602. 11/6. [21/5.] Riga. Chem. Lab. des Polytechnikums.) RASSOW.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. LI. Derivate von gechlorten und gebromten Phenolen und Übersicht der quantitativen Umsetzungen von Natriumverbindungen einwertiger Phenole mit α-Bromfettsäureäthylestern.* Käufliches *o-Chlorphenol* enthielt Phenol, liefs sich durch Dest. nicht reinigen; die Umsetzung mit α-Brompropionester gab daher Gemische; die Resultate zeigten aber, dafs Chlor in o-Stellung nicht so hindernd wirkt wie die o-Nitrogruppe (Verss. von **Herr**.).

Käufliches *p-Chlorphenol* enthielt viel *o-p-Dichlorphenol*. Die höher siedenden Prodd. der Umsetzung waren fast reine Dichlorverbb. (Verss. von **Jentschmen**). *Dichlorphen-α-oxypropionsäureäthylester*, $C_{11}H_{12}O_3Cl_2 = Cl_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. In normaler Umsetzung aus der Natriumverb. des unreinen Dichlorphenols und α-Brompropionsäureester. Gelbliches Öl. Kp_{15}. 173—176°. — *Dichlorphen-α-oxypropionsäure*, $C_9H_8O_3Cl_2$. Grofse, langgestreckte Prismen aus Aceton. F. 117 bis 118°. In W., Bzl., Lg., CS_2 wl., in A., Ä., h. Bzl. ll. — *Dichlorphen-α-oxyisobuttersäureester*, $C_{12}H_{14}O_3Cl_2 = Cl_2C_6H_3 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Farblose Fl. von schwachem Geruch. Kp_{10}. 165—170°. Liefert bei der Verseifung eine ölige S.

Verss. von **Ssyrotschkin**: *Trichlorphenol*, $C_6H_2Cl_3^{2,4,6} \cdot OH^1$, liefert mit Natriumäthylat eine Natriumverb., die sich mit sd. Chloressigester bis zur Neutralität umsetzt. *Trichlorphenoxyessigsäureäthylester*, $C_{10}H_9O_3Cl_3 = Cl_3^{2,4,6}C_6H_2 \cdot O^1 \cdot C_2H_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Büschel farbloser Nadeln aus A. F. 41°. Kp_8. 180°. In W. unl., in k. A. wl., in h. A., ferner in Ä., Lg., Chlf., Bzl., CS_2 ll. — *Trichlorphenoxyessigsäure*, $C_8H_5O_3Cl_3$. Feine, verfilzte, farblose Nädelchen aus verd. A. F. 177°. In h. W., Lg., CS_2, k. Bzl. u. Chlf. wl., in Ä., Aceton, h. A. ll. — *Tribromphenoxyessigsäureäthylester*, $C_{10}H_9O_3Br_3 = Br_3^{2,4,6}C_6H_2 \cdot O^1 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Darst. wie bei der Chlorverb. Farblose Nadeln aus Lg. F. 81°. In h. A., Ä., in k. Bzl., Chlf., CS_2 ll. — *Tribromphenoxyessigsäure*, $C_8H_5O_3Br_3$. Nadeln aus verd. A. F. 200°. In h. W., Lg., CS_2, und in k. Bzl. und Chlf. wl., in A. Ä., Aceton ll.

Trinitrophenolnatrium tritt mit α-Brompropionsäure überhaupt nicht in Rk.

Die sich schwierig oder gar nicht mit α-Brompropionsäureester umsetzenden *Natriumnitrophenolate* sind zugleich die einzigen luftbeständigen Phenolate. Vf. hat die Wasseranziehung und die Zersetzlichkeit der verschiedenen Natriumphenolate geprüft; sie steht aber zu den in sd. Lg. mit Bromfettsäureestern erhaltenen Umsetzungsprozenten in keiner einfachen Beziehung. Der Einfluſs der Kohlenwasserstoffreste auf den Verkettungsprozeſs äufsert sich bei den substituierten Phenolen anders als bei den substituierten Anilinen; bei den ersteren liegt ein Substitutions- bei den letzteren ein Additionsvorgang vor. Der Einfluſs der Nitrogruppe auf die Verkettung zeigt sich gleichermafsen abgestuft (m > p > o) bei Anilin wie bei Phenol. Das Phenol mit Sauerstoff und Kohlenstoff in der Seitenkette (Guajakol) reagiert ähnlich träge wie das ungünstigste Alkylphenol, das Pseudocumenol. Die Oxybenzoësäureester bilden den Übergang zu den sehr träge reagierenden Nitrophenolen. Vf. giebt sodann nochmals die Reihenfolge der Umsetzungen der Natriumphenolate mit dem α-Brompropionsäureester und macht auf den hemmenden Einfluſs von Sauerstoff in einer Seitenkette und von Alkyl in m- oder p-Stellung aufmerksam. Der Einfluſs der Substitution im Brompropionester, CBr a,b. $CO_2 \cdot C_2H_5$, ist derartig,

daß a = H und b = C_2H_5 (an Stelle von CH_3) nur bei einigen Natriumphenolaten sehr bemerkbar ist (o- und p-Nitrophenol); wenn a u. b = CH_3 sind, ist der Abfall sehr beträchtlich (ausgenommen beim m-Nitrophenol); die Einführung einer weiter verzweigten Kette (b = Isopropyl) macht einen ähnlichen Eindruck, als wenn a und b = CH_3 sind, auch wenn, wie im Isovaleriansäureester, a = H ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1603—11. 11/6. [21/5.] Riga. Chem. Lab. des Polytechnik.) RASSOW.

C. A. **Bischoff**, *Studien über Verkettungen.* LII. *Derivate des Brenzkatechins.* Über die Brenzkatechinmonoessigsäure und ihr Lakton (vgl. MAJERT, DRP. 87336. 87668. 87669; C. **96**. II. 613. 816. 911). Dinatriumsalz des *Brenzkatechins*; Darst. durch Zufügen von 2 Atomen Na (in A. gel.) und Abdampfen im Vakuum; färbt sich an der Luft schwarz. Setzt sich um mit α-Brompropionsäureester zu 92%, mit α-Brombuttersäureester zu 92%, mit α-Bromisobuttersäureester zu 87% und mit α-Bromisovaleriansäureester zu 81%. Die Rohöle enthalten neben den normalen Verkettungsprodd., die sich bei der Vakuumdestillation teilweise zersetzen, auch die durch Nebenrkk. entstandenen Laktone:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix} + \begin{matrix}Br\text{——}C(a,b)\\ C_2H_5O\cdot CO\end{matrix} = \begin{matrix}NaBr\\ + NaOC_2H_5\end{matrix} + C_6H_4{<}\begin{matrix}O\cdot C(a,b)\\ O\cdot CO\end{matrix}$$

Brenzkatechinobi-α-oxypropionsäureäthylester, $C_{18}H_{26}O_6 = C_6H_4[O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]^{1,2}_2$. Gelbes Öl von gewürzigem, zwiebelähnlichem Geruch. Kp_8. 201°. — *Brenzkatechin-α-oxypropionsäurelakton*, $C_9H_8O_3 = C_6H_4{<}\begin{matrix}O\cdot CH\cdot CH_3\\ O\cdot CO\end{matrix}$. Zuerst als Öl gewonnen aus der Fraktion Kp_8. 130—140°; wird nach längerem Stehen fest. Viereckige, farblose Tafeln aus Lg. F. 51—51,5°. Giebt mit $FeCl_3$ Blaufärbung. — Bei der vorsichtigen Verseifung des Esters entsteht ein Gemisch der stereoisomeren *Brenzkatechinobi-α-oxypropionsäuren*, $C_{12}H_{14}O_6$ =

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_3\\ O\cdot CH\cdot CO_2H\\ O\cdot CH\cdot CO_2H\\ CH_3\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_4{<}\begin{matrix}CO_2H\\ O\cdot CH\cdot CH_3\\ O\cdot CH\cdot CH_3\\ CO_2H\end{matrix}.$$

Charakteristische, warzenförmige Gebilde aus Ä., sphäroidale Krystalle aus W. F. 138—141°. Wurde durch fraktionierte Krystallisation aus W. getrennt, in wl., gut ausgebildete Tafeln, F. 167—168°, und ll., büschelförmig geordnete, feine Nadeln, F. 145,5—146°. Die konz. Ammonsalzlsgg. ergaben gleiche Rkk.: $BaCl_2$, weißer Nd., zl.; $SrCl_2$, weißer Nd., ll.; $CaCl_2$, weißer Nd., sll.; $ZnSO_4$, weißer Nd., sll.; $AgNO_3$, weißer Nd., unl.; $FeCl_3$, gelber Nd., wl.; $FeSO_4\cdot Al_2(SO_4)_3\cdot MnSO_4\cdot NiSO_4\cdot CoSO_4$, ll. Ndd.; $HgCl_2$, keine Fällung. Bei der Dest. entsteht unter Spaltung α-Milchsäure und das *Lakton* vom F. 51°. Dieses ist in W. und Lg. wl., in Ä. und A. ll. Es ist in Kalilauge l., durch Salzsäure fällt wieder das Lakton. — *Brenzkatechinobi-α-oxypropionsäurediphenetidid*, $C_{28}H_{32}O_6N_2 = C_6H_4[O\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5]_2$. Darst. Aus dem Gemisch der stereoisomeren Säuren mit Phenetidin bei 170° oder aus α-Brompropionylphenetidin und Dinatriumbrenzkatechin in sd. A. Farblose, zarte Nädelchen aus A.-Aceton. F. 186—187°. — *Brenzkatechinobi-α-oxypropionsäuremonophenetidid*, $C_{20}H_{23}O_6N = HO\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. B. Aus dem Säuregemisch u. Phenetidin bei 130°. Große, gut ausgebildete Prismen aus W. F. 169—170°. Ausbeute 80%. In den Mutterlaugen waren 20% des wasserhaltigen *Brenzkatechinomono-α-oxypropionsäurephenetidids*, $C_{17}H_{22}O_6N = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5 + 2H_2O$. Viereckige Tafeln aus A., große Prismen aus W. F. 163,5°. — *Brenzkatechinobi-α-oxy-*

buttersäureäthylester, $C_{18}H_{26}O_6 = C_6H_4[O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]^{1,2}$. Hellgelbes, stechendriechendes Öl. Kp_{744}. 290—310°; Kp_{12}. 195—225°. Bei der Verseifung entsteht eine ölige Säure, $C_{14}H_{18}O_6$. Diese geht bei der Dest. im Vakuum über in *Brenzkatechinobi-α-oxybuttersäureisoanhydrid*, $C_{14}H_{16}O_5 = C_6H_4\langle \begin{matrix} O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \\ O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \end{matrix} \rangle O$. Öl. Kp_{107}. 240—250°. — *Brenzkatechinomono-α-oxybutyrolakton*, $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_4\langle \begin{matrix} O \cdot CH \cdot C_2H_5 \\ O \cdot CO \end{matrix}$. Darst. Aus der bei Vorfraktion des Bi-Esters. Hellgelbes Öl. Kp_6. 120—130°.

Brenzkatechinobi-α-oxyisobuttersäureäthylester, $C_{18}H_{26}O_6 = C_6H_4[O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. Hellgelbes Öl. Kp_{27}. 197°. Aus der Vorfraktion, Kp_7. 110—120°, scheiden sich in der Kälte Krystalle ab. *Brenzkatechinomonooxyisobutyrolakton*, $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_4\langle \begin{matrix} O \cdot C(CH_3)_2 \\ O \cdot CO \end{matrix}$. Wasserklare, schöne Krystalle aus Lg. F. 49,5—50,5°. — Der zweibasische Ester wird zu einer öligen S. verseift, diese liefert bei der Dest. im Vakuum das Anhydrid. — *Brenzkatechinobi-α-oxyisobuttersäureanhydrid*, $C_{14}H_{16}O_5 = C_6H_4\langle \begin{matrix} O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \\ O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \end{matrix} \rangle O$. Gut ausgebildete, dicke, sechsseitige Tafeln aus Ä. u. Lg. F. 188—188,5°. Kp_{24}. 224°. — *Brenzkatechinobi-α-oxyisovaleriansäureäthylester*, $C_{20}H_{30}O_6 = C_6H_4[O \cdot CH(i\text{-}C_3H_7) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. Gelbes Öl. Kp_{48}. 210—215°. Aus der mit $FeCl_3$ sich schmutzig grün färbenden Vorfraktion vom Kp_3. 120—130° wurde isoliert: *Brenzkatechinomonooxyisovalerolakton*, $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_4\langle \begin{matrix} O \cdot CH(C_3H_7) \\ O \cdot CO \end{matrix}$. Hellgelbes Öl. Kp. 250—260°. — *Brenzkatechinobi-α-oxyisovaleriansäureanhydrid*, $C_{16}H_{20}O_5 = C_6H_4\langle \begin{matrix} O \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO \\ O \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO \end{matrix} \rangle O$. Darst. Durch Dest. der bei der Verseifung des Esters entstehenden öligen S. Öl. Kp_{20}. 230—240°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1668—76. 11/6. [26/5.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechnikums.) RASSOW.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen.* LIII. *Derivate des Resorcins und Orcins. Dinatriumresorcin* setzt sich bei 160° um mit α-Brompropionester zu 92%, mit α-Brombuttersäureester zu 95,5%, mit α-Bromisobuttersäureester zu 93%, mit α-Bromisovaleriansäureester zu 95%. Bei der Fraktionierung siedeten die Hauptprodd. gleich innerhalb enger Grenzen, und beim Isovaleriansäurederivat tritt etwas Zersetzung ein.

Propionylverbb., untersucht von **Abramson**. *Resorcinobi-α-oxypropionsäureester*, $C_{16}H_{22}O_6 = C_6H_4[O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]^{1,2}$. Schwefelgelbe, sirupdicke Fl. Kp_{12}. 202—204°. Erstarrt beim Stehen größtenteils; läßt sich dann durch wenig k. Ä. trennen in einen *krystallinischen Ester*, farblose Nadeln aus Ä.; F. 72,5°; in Ä. und Methylalkohol wl., in Lg. und Xylol ll., in Aceton, Chlf., Bzl. sll.; und in ein *farbloses Öl*, Kp_{22}. 207—208° von gleicher Zus. — *Resorcinobi-α-oxypropionsäuren*, $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4[O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H]_2$. B. Der rohe Ester und der reine krystallinische liefern mit wss.-alkoh. Kali eine S., die aus W. mit $1^1/_2 H_2O$ in glänzenden, farblosen Nadeln, aus A. in Blättchen oder Nadeln krystallisiert. F. 226—227°. In der Kälte in W., Ä., Lg., A., Bzl., CS_2, Chlf. wl., in der Hitze außer in Ä. und Lg. l., in k. Eg. zl. Eine *isomere(?) S.* entsteht bei der Verseifung des öligen Esters als schwierig erstarrendes Öl. Amorphes, weißes Pulver aus A. F. ca. 220°. Ob

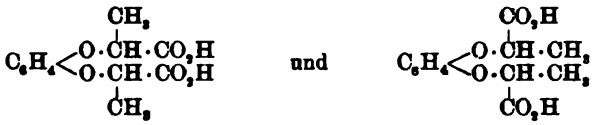
bei diesen SS. Anhydrid- oder Laktonbildung möglich ist (vgl. Brenzkatechinderivate), soll untersucht werden.

Resorcinobi-α-oxybuttersäureäthylester (nach Versa. von **Agreakin**), $C_{18}H_{26}O_6$ = $C_6H_4[O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2^{1,3}$. B. Sowohl mit trockenem Resorcinnatrium bei 160° als in sd. A. Öliges Gemisch zweier stereoisomerer Verbb. vom Kp_{25}. 230—240°. Wird von sd. wss. Natron sehr schwer angegriffen; alkoh. Kali verseift schon in der Kälte. — *Resorcinobi-α-oxybuttersäure*, $C_{14}H_{18}O_6$. Öl, das hartnäckig $^1/_2H_2O$ zurückhält. Kp_{150}. 220—230°. Gemisch der stereoisomeren SS. $Ca\cdot C_{14}H_{16}O_6 + 3H_2O$; hinterbleibt als Pulver beim Verdunsten des A.

Resorcinobi-α-oxyisobuttersäureäthylester, $C_{18}H_{26}O_6$ = $C_6H_4[O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2^{1,3}$. (Verss. von **Minaki**.) Hellgelbes, dickes Öl. Kp_4. 208—209°. Liefert bei der Verseifung ein unscharf bei 77—89° schmelzendes Säuregemisch „Verkettungsumlagerung" von $C_6H_4[O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H]_2$ in $C_6H_4[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. Der Ester wurde dann erst mit wss. Kali gekocht u. der unangegriffene Teil mit alkoh. Kali verseift. *Resorcinobi-α-oxyisobuttersäure*, $C_{14}H_{18}O_6$. Aus der alkoh.-alkal. Lsg. mit Salzsäure zuerst als Öl gefällt. Farblose Nädelchen aus Bzl. F. 109—110°; aus den Mutterlaugen krystallbenzolhaltige, schnell verwitternde Nadeln vom F. 95—100°. Die wss. alkal. Fl. gab beim Ansäuern eine *ölige S.*, die bei der Dest. im Vakuum sich im Resorcin u. polymere Methacrylsäure zers. — *Resorcinobi-α-oxyisovaleriansäurediäthylester*, $C_{30}H_{50}O_6$ = $C_6H_4[O\cdot CH(i\text{-}C_3H_7)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2^{1,3}$. Hellgelbes Öl. Kp_{20}. 200—206°. — *Resorcinobi-α-oxyisovaleriansäure*, $C_{16}H_{22}O_6$. Öl. Kp_{25}. 230—240°.

Derivate des Orcins. *Dinatriumorcin* gab mit α-Brompropionsäureester 97% mit α-Brombuttersäureester 93% mit α-Bromisobuttersäureester 90% u. mit α-Bromisovalériansäureester 95% Umsetzung. Die Verkettungsprodd. lassen sich an der Luft ohne größere Zers. destillieren. *Orcinobi-α-oxypropionsäurediäthylester*, $C_{17}H_{24}O_6$ = $CH^1_3\cdot C_6H_2[O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]^{2,5}_2$. Gelbes, gewürzig und zwiebelähnlich riechendes Öl. Kp_{764}. 314—317,5°. — *Orcinobi-α-oxypropionsäure*, $C_{13}H_{16}O_6$. Schlecht krystallisiert. Der unscharfe F. 137—146° deutet auf ein Gemisch von Stereoisomeren hin. — *Orcinobi-α-oxybuttersäurediäthylester*, $C_{19}H_{28}O_6$ = $CH^1_3\cdot C_6H_2[O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]^{2,5}_2$. Gelbes, gewürzig und etwas stechend riechendes Öl. Kp_{761}. 330—340°. — *Orcinobi-α-oxybuttersäure*, $C_{15}H_{20}O_6$. Durch Lösen in Soda gereinigtes Öl. — *Orcinobioxyisobuttersäureäthylester*, $C_{19}H_{28}O_6$ = $CH^1_3\cdot C_6H_2[O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]^{2,5}_2$ oder $CH_3\cdot C_6H_2[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. Öl. Kp_{761}. 280—300°; Kp_4. 190—200°. Wahrscheinlich ein Gemisch des α- mit dem β-Isomeren. — *Orcinobioxyisobuttersäure*, $C_{15}H_{20}O_6$. Öl. — *Orcinobioxyisovaleriansäureäthylester*, $C_{21}H_{32}O_6$ = $CH^1_3\cdot C_6H_2[O\cdot CH(i\text{-}C_3H_7)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]^{2,5}_2$ oder $CH_3\cdot C_6H_2[O\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. Gelbes Öl. Kp_{764}. 310—315°. Bei der fraktionierten Verseifung wurde die *Orcinobiisovaleriansäure*, $C_{17}H_{24}O_6$, aus den schwerer angreifbaren Anteilen als gelbes Öl gewonnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1676—86. 11/6. [28/5.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechnikums.) RASSOW.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen.* LIV. *Derivate des Hydrochinons. Dinatriumhydrochinon* setzt sich bei 160° um: mit α-Brompropionsäureester zu 97%, mit α-Brombuttersäureester zu 88%, mit α-Bromisobuttersäureester zu 94%, mit α-Bromisovalériansäureester zu 90%. Die Fraktionierung der Prodd. verlief bei den beiden ersten normal, bei dem dritten fast normal, bei dem vierten trat etwas Spaltung zu Hydrochinon auf. *Hydrochinbi-α-oxypropionsäureäthylester* (Versuche von **Olszewski**), $C_{18}H_{26}O_6$ = $C_6H_4[O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]^{1,4}_2$. Darst. durch Kochen der Ingredienzien in A. Erstarrt zum Teil. Große, farblose, prismatische Krystalle aus A. F. 91—91,5°. In W. und k. Lg. unl., in k. A. wl., in Ä., Bzl., Eg., CS_2 besonders in der Hitze ll. Daneben ein *Öl*, Kp_6. 187—190°. — *Hydrochinbi-α-oxypropionsäure*, $C_{12}H_{14}O_6$ =



und

Darst. a. Durch Verseifen des festen Esters mit alkol. Kali. Weifse, glänzende Schüppchen aus A. F. 235°. In W., Chlf., Ä., Bzl., Lg., CS_2 wl., in h. A. und Aceton ll. b. Der ölige Ester wird schneller verseift und liefert farblose, mkr. Stäbchen oder Täfelchen. F. 220—224°. Löslichkeit ähnlich wie bei den Isomeren.

Hydrochinbi-α-oxybuttersäureäthylester, $C_{18}H_{26}O_6 = C_6H_4[O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]^{1,4}$. Darst. Beim Kochen von Dinatriumhydrochinon mit 2 Mol. Brombuttersäureester wird die Rk. schon nach 20—30 Minuten neutral. Dickes, hellgelbes Öl; wahrscheinlich zwei Isomere vom Kp_{10}. 210—212° und 212—217°. Die schnell verlaufende Verseifung gab neben einem dunklen Öl eine krystallinische S. — *Hydrochinbi-α-oxybuttersäure*, $C_{14}H_{18}O_6$. Gut ausgebildete Prismen aus A. F. 198—199°. In W., k. Lg., Bzl., A., Ä. wl., in den letzteren vier in der Hitze l., ebenso in Aceton.

Hydrochinbi-α-oxyisobuttersäureäthylester, $C_{18}H_{26}O_6 = C_6H_4[O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]^{1,4}$. Verss. von **Stielmann**.) Darst. Das Gemisch der Dinatriumverb. mit dem Bromester wird in sd. A. nach 1½ Stunden neutral. Lange Nadeln aus A. F. 81°. In Aceton, CS_2, Ä., Bzl., Chlf., Eg. und in h. A. und h. Lg. l. Wird leicht verseift. — *Hydrochinbi-α-oxyisobuttersäure*, $C_{14}H_{18}O_6$. Lange, dünne, farblose Tafeln aus A. F. 189°. In k. W., Lg., CS_2, Chlf., Bzl. unl. in h. Ä., Eg. und in Aceton l.

Hydrochinbi-α-oxyisovaleriansäureäthylester (Verss. von **Dunin-Salgustowski**), $C_{20}H_{30}O_6 = C_6H_4[O \cdot CH(i\text{-}C_3H_7) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]^{1,4}$. Darst. Dinatriumhydrochinon setzt sich mit dem α-Bromester in sd. A. erst nach langem Kochen um. Hellgelbes Öl. Kp_{20}. 210—215°. Wird schwer verseift. *Hydrochinbi-α-oxyisovaleriansäure*, $C_{16}H_{22}O_6$. Farblose, drüsigverwachsene, tafelförmige Krystalle aus Ä. F. 209°. In W., L., Bzl., CS_2, Eg. unl., in Aceton, A., Chlf. l. Ein nebenher entstehendes Öl enthält wohl die stereoisomere Säure.

Der Vergleich der Reaktionsfähigkeit der *Dioxybenzole* ergiebt eine Zunahme von der am schwersten reagierenden o-Verb. über die m-Verbb. (Resorcin und Orcin verhalten sich fast gleich) zur p-Verb. Die geringen Ausbeuten an zweibasischen Estern beim Brenzkatechin sind nicht so sehr auf sterische Hindernisse als auf die Laktonbildung zurückzuführen. — Wird mit Chloressigester und Chloroxalsäureester fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1686—92. 11/6. [28/5.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechnikums.) RASSOW.

Physiologische Chemie.

Em. Bourquelot u. H. Hérissey, *Die Reservekohlehydrate der Samen von Luzerne und Foenum graecum.* (J. Pharm. Chim. [6.] **11**. 589—95. 15/6. [19/5]. — C. **1900**. I. 822.) PROSKAUER.

P. Mazé, *Untersuchungen über die Rolle des Sauerstoffs bei der Keimung.* Aus seinen Verss. schliefst Vf., dafs das Nichtkeimen untergetauchter Samen auf eine ungenügende Lüftung zurückzuführen sei. Die Samen scheinen den „Zustand des latenten Lebens" sich zu erhalten, sobald sie unter W. getaucht sind, und sind der Sitz zahlreicher diastatischer Prozesse. Insbesondere bewahren sich die hydrolysierenden Diastasen und die Zymase eine Aktivität, die mit derjenigen in den n. keimenden Samen auf gleicher Stufe steht. Dagegen vermögen die oxydierenden Diastasen im Schofse einer Fl. nicht diejenigen Oxydationen hervorzubringen, welche die Verarbeitung der Reservenahrung erfordert, und daher bleiben die Embryonen der Pflanzen ohne

Lebensäußerung. Die Samen der einzelnen Pflanzen zeigen unter W. verschiedenes Verhalten hinsichtlich ihrer Widerstandsfähigkeit. Die Verminderung der Lebenskraft der Keime in den untergetauchten Samen erklärt Vf. durch Anhäufung toxischer Prodd., insbesondere von Aldehyd in der umgebenden Fl.

Alle Beobachtungen, welche über die Entw. der Pflanzen gemacht sind, führen zu der Annahme, daß sie auf Kosten der Samenreservestoffe von einer gewissen Anzahl diastatischer Einww. abhängt, deren Gleichgewicht nicht gestört werden darf, ohne den Untergang des pflanzlichen Lebens zu verursachen. (Ann. Inst. Pasteur 14. 350—68. [25/5].) PROSKAUER.

C. v. **Seelhorst**, *Einfluß des Wassergehalts des Bodens auf die Entwickelung der Pflanzen.* Um Anhaltspunkte für die Beurteilung des Einflusses eines verschiedenen Wassergehalts des Standorts auf die Formen u. die Zusammensetzung der Pflanzen zu gewinnen, stellte Vf. Vegetationsverss. mit Hafer u. Sommerweizen an, bei denen eine Reihe während der Vegetationsdauer gleichmäßig trocken (47,4% der absolut aufnehmbaren Wassermenge), die zweite Reihe bis zum Beginn des Schossens trocken, dann feucht (84,1% der genannten Wassermenge), die dritte umgekehrt zuerst feucht, dann trocken, u. die vierte durchgängig feucht (84,1%) gehalten wurde. Vf. erörtert an der Hand von ausführlichen Tabellen den meistens sehr bemerkenswerten Einfluß der Bodenfeuchtigkeit in den verschiedenen Versuchsstadien beim Hafer auf Anzahl der Internodien, Halmstärke und -länge, Länge und Stufenzahl der Rispen, Zahl u. Gewicht der normalen und tauben Ährchen und der Körner an der Rispe, das 100 Korngewicht der Körner einer Rispe, das D. der Körner, Spelzenanteil, N-Gehalt des Korns, absolute Kornernte u. prozentischen Kornteil der Ernte, beim Sommerweizen auf Zahl der Internodien, Halmstärke u. -länge, Ährenlänge und Zahl der Ährchen einer Ähre, D. und N-Gehalt der Körner. Die Unterss. sind als zahlenmäßiger Beweis für die seit langem bekannte Thatsache anzusehen, daß bei der Züchtung nicht schablonenmäßig nach ein für allemal festgestellten Normen zu verfahren ist, daß vielmehr die Auswahl der Elitepflanzen nach den Witterungsverhältnissen der einzelnen Jahre zu modifizieren ist, da die Pflanze nach den jeweiligen, durch die Witterung bedingten Wasserverhältnissen des Bodens Gestalt u. Gehalt abändert. (J. f. Landw. 48. 165—77. 18/5. Göttingen.) MACH.

Kobert, *Über einige Derivate des Blutfarbstoffes.* 1. Über vegetabilische Blutagglutinine. Blutagglutinine sind Stoffe, welche die roten Blutkörperchen zur Verklebung u. Ausfällung bringen. Die vier bekannten pflanzlichen Agglutinine, Ricin aus Ricinussamen, Abrin aus Abrussamen, Crotin aus Crotonsamen u. Agglutinin aus der Rinde der Robinia Pseudoacacia, sind nicht identisch, da ihre pharmakologischen Wirkungen verschieden sind. Sie wirken protoplasmatötend. Bei der Einw. auf rote Blutkörperchen verbinden sich die Agglutinine mit den Arterien des sauerstoffhaltigen Blutes. Beim Auslaugen des entstandenen Nd. mit W. bleibt ein Agglutininstroma zurück, welches weniger quillt als das eigentliche Stroma und in sehr verd. Natronlauge l. ist. Abrin wirkt auf die roten Blutkörperchen aller untersuchten Vögel, Säugetiere, Amphibien und Fische agglutinierend, Ricin nicht auf Fischblut, wohl aber auf Froschblut, Säugetierblut, Menschenblut u. Vogelblut. Crotin wirkt nicht auf das Blut des Menschen, des Hundes, der Katze, des Meerschweinchens, der Ratte, des Igels, des Huhnes, der Gans und der Taube. Auf Kaninchen- und Krähenblut wirkt es hämolytisch, auf Katzenblut in erster Linie agglutinierend, dabei etwas hämolytisch. Manche Sera enthalten Antiagglutinine, das Schafsblutserum ein Antiricin, das Hundeblutserum ein Anticrotin. Abrin und Ricin agglutinieren auch weiße Blutkörperchen, die in 0,85%iger Kochsalzlsg. suspendiert sind, ferner isolierte Zellen gewisser Organe, namentlich Leberzellen. Die Agglutinine heben rasch die Bewegungserscheinungen des pflanzlichen Protoplasmas, z. B. der

Tradescandia u. der Valisneria, auf. Sie bewirken ähnlich wie Lab eine Gerinnung der Milch. Abrin, Ricin und Croton werden durch Verdauung mit Trypsin und Papayotin nicht unwirksam, wohl aber durch Verdauung mit Pepsinsalzsäure.

2. Über Hämochromogenkrystalle. Nach DONOGÁNY erhält man Hämochromogenkrystalle, wenn man auf einem Objektglas ein Tröpfchen Blut mit einem Tropfen Pyridin vermischt, mit dem Deckglas abschließt und dieses luftdicht mit Canadabalsam verkittet.

Die Hämochromogenkrystalle sind meist nadelförmig, seltener schollenartig oder palmwedelartig. (Sitzungsber. der naturforschenden Gesellschaft zu Rostock [Anhang z. Arch. d. Ver. d. Freunde d. Naturg. in Mecklenb.] **1900**. Nr. 3. 25/5. Sep. v. Vf.)

SIEGFRIED.

L. Paira-Mall, *Über die Verdauung bei Vögeln, ein Beitrag zur vergleichenden Physiologie der Verdauung.* Im Muskelmagen von Tauben und Hühnern findet sich kein eiweißverdauendes Enzym, ebenso nicht in der Speiseröhre u. im Kropf. Hingegen ist der Drüsenmagen reich an eiweißverdauendem Enzym. Während des Hungers ist in der Schleimhaut des Drüsenmagens das Enzym, bezw. Zymogen aufgespeichert und wird während der Verdauung abgesondert. Infolgedessen ist die Magenschleimhaut während der Verdauung ärmer an Zymogen, als im Hungerzustande. Das Zymogen wird nach seiner Absonderung durch die von denselben Zellen abgesonderte S. in Enzym übergeführt. Auch bei Vögeln, wie Krähen, Elstern, welche einen viel schwächeren Muskelmagen, einen sogen. Mittelmagen, haben, wird im Hungerzustande das Zymogen in der Magenschleimhaut aufgespeichert. Auch hier ist der Muskelmagen und die Speiseröhre frei von eiweißverdauendem Enzym.

Die Pankreasdrüse, namentlich der körnerfressenden Vögel, ist im Hungerzustande arm an proteolytischem und amylolytischem Enzym und wird erst nach Beginn der Verdauung mit diesen angereichert. (PFLÜGER's Arch. **80**. 600—27. Tübingen. Physiologisches Institut.)

SIEGFRIED.

Herm. Hildebrandt, *Über einige Synthesen im Tierkörper. I. Mitteilung.* 1. Piperidinderivate. Phenole, Piperidin und Formaldehyd reagieren in der Weise, daß vom Phenol ein Kernwasserstoffatom und das Imidwasserstoffatom des Piperidins mit dem Aldehydsauerstoffatom austritt. Die entstehenden Piperidide sind meist gut krystallisierende Verbb. *Thymotinpiperidid*, $C_{16}H_{25}NO$, F. 149,5°. Darst. 7,5 g Thymol werden auf dem Wasserbade geschmolzen, dazu werden 30 ccm 96%ig. A., 10 ccm W., 4 ccm 40%ige wss. Formaldehydlsg. 4,25 g Piperidin und ca. 0,1 g Kali oder Natronhydrat gegeben. *Carvakrylpiperidid*, F. 182°, aus Carvakrol, Formaldehyd u. Piperidin *p-Kresylpiperidid*, F. 45°, *α-Naphtylpiperidid*, F. 135°, *β-Naphtylpiperidid*, F. 96°.

Die physiologische Wirkung von Thymotin, Carvakryl-, p-Kresylpiperidid beim Kaninchen ist im großen und ganzen gleich der des Piperidins (FLIESS, Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN] Physiol. Abt. **1883**. 203). Nach Eingabe von Thymotinpiperidid enthielt der Harn des Kaninchens eine neutrale, krystallisierte Substanz, F. 192°, aus welcher durch Kochen mit Salzsäure ein vom Thymotinpiperidid verschiedener Prod., jedenfalls ein methyliertes Thymotinpiperidid erhalten wurde. Dasselbe ist viel weniger giftig, als das Thymotinpiperidid. Die ausgeschiedene Harnsubstanz ist die Glykuronsäureverb. der methylierten Base. Ähnliche Glykuronsäureverbb. wurden auch nach Verfütterung anderer Piperidide erhalten. Diese Glykuronsäureverbindungen sind fast ungiftig. Wenn vor der Darreichung der Piperidide Kaninchen Traubenzucker verfüttert wurde, zeigte die sonst tödliche Dosis der Base keine toxische Wirkung. Ebenso wirkten entgiftend: Rohrzucker und Maltose, in geringerem Grade Lävulose; unwirksam waren: Milchzucker, Galaktose, Dextrin,

Mannit. Es begünstigen also diejenigen Zucker die B. der Glykuronsäureverbindung, welche im Körper Glykogen bilden können.

Ferner wurde die Giftwirkung von Tetramethylpyrrolincarbonsäureamid, dessen Reduktionsprod. und des N-Methyltetramethylpyrrolincarbonmethylamid untersucht. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **44**. 278—316. Berlin. Chem. Lab. d. physiol. Inst.)
SIEGFRIED.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Causse, *Über die Gegenwart des Cystins u. Tyrosins in verdorbenen Wässern.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 481—96. 5/6. — C. **1900**. I. 732. 877. 1239.) HESSE.

Michael Käss, *Über die Sterilisation von Wasser durch Jod, Chlor und Brom.* SCHUMBURG (Dtsch. med. Wchschr. **23**. 145; C. **97**. I. 713) hat im Brom ein rasch und sicher wirkendes Mittel zur Herstellung eines keimfreien Trinkwassers gefunden. Vf. hat nun auch mit Cl und J Versuche in dieser Richtung gemacht und folgende Resultate erhalten: 1. Jod ist in der für die Praxis brauchbaren Konzentration durchaus ungenügend. — 2. Chlor (als Chlorkalk) wandelt nach einer halben Stunde ein sehr stark bakterienhaltiges W. in keimfreies um. — 3. Brom bewirkt diese Umwandlung schon nach 5 Minuten und ist demnach für die rasche Erzielung eines brauchbaren Trinkwassers am geeignetsten. (Pharm. Ztg. **45**. 471—72. 20/6.) v. SODEN.

Schumburg, *Darstellung keimfreien Trinkwassers.* Vf. hat aufser Brom (vgl. vorstehendes Ref.) auch andere Sterilisierungsmittel auf ihre Brauchbarkeit zur Trinkwasserreinigung geprüft. Cl u. J erscheinen weniger geeignet als Br. H_2O_2 (10 ccm einer 10%ig. Lsg. auf 1 l W.) sterilisiert in 24 Stunden, Kalkwasser (0,5 ccm für 1 l Spreewasser) desgleichen. — Ein anfänglich mit Kupferchlorürlsg., dann mit Kalk (zum Ausfällen des Kupferchlorürs) behandeltes W. war nach 6 Stunden keimfrei. Eisenchlorid wirkte unter ähnlichen Bedingungen langsamer. Vom Alaun genügen 0,4‰ zum Sterilisieren (24 Stunden), vom Kalium- u. Calciumpermanganat 0,025% (15 Minuten). (Pharm. Ztg. **45**. 472—73. 20/6. Veröffentlichung d. Militärsanitätsw. **1900**. 15.)
v. SODEN.

Dunbar und G. Zirn, *Beitrag zur Beurteilung der Anwendbarkeit des Oxydationsverfahrens für die Reinigung städtischer Abwässer.* Die in der früheren Abhandlung DUNBAR's (C. **1900**. I.) aufgestellten Ergebnisse sind an kleinen Oxydationskörpern ausgeführt worden, die in vorliegender Arbeit berichteten Verss. an solchen, die ein Vol. von 2 — etwa 100 cbm besafsen. Es folgt die Beschreibung der Versuchsanlage und des Charakters der in ihr behandelten Abwässer. Vff. benutzten neben dem Verweilen der Abwässer in einem Oxydationsraum, ein Verfahren, das sie als „einfaches Oxydationsverf." bezeichnen, auch die bereits in der Praxis vielfach angewandte Methode, das Abwasser nach Passieren eines Oxydationskörpers in einen zweiten zu leiten, wo es wiederum eine gewisse Zeit stehen bleibt, um erst dann als gereinigt aus der Anlage abgelassen zu werden (das „doppelte Oxydationsverf."). Nach dem Vorgange Englands wird der erste Oxydationskörper der „primäre", der zweite der „sekundäre" bezeichnet. Der primäre Oxydationskörper soll den sekundären entlasten, gröbere schwebende Schmutzstoffe festhalten, namentlich solche, welche geeignet sind, feinkörniges Material schnell zu verstopfen. Er wird gewöhnlich, u. dies geschah auch seitens der Vff., aus einem grobkörnigeren Material aufgebaut u. kleiner hergestellt, als der sekundäre Oxydationskörper.

Vff. beschreiben die Behandlung von Abww. in grobkörnigen Oxydationskörpern bei Füllung mit grobem Koks (1—3 cm Korngröfse) und bei forciertem Betriebe (10 Min. langem Verweilen), und schliefsen aus ihren Ergeb-

nissen, daſs durch relativ grobkörnigen Koks, der täglich bis zu sechsmal mit Haushaltungsabww. (aus dem Krankenhaus Eppendorf herstammend) beschickt wird, eine Reinigung dieser Abww. sich bis zu dem Grade erzielen läſst, daſs es in ihnen zur B. von H_2S nicht mehr in genügendem Maſse kommt, um das Fischleben in den Gewässern zu gefährden, welche so behandelte Abww. aufnehmen. Auch sind grobsinnlich wahrnehmbare Veränderungen des Flusslaufes durch Zuleitung der in einem solchen Kokskörper behandelten Abww. nicht zu befürchten, selbst für den Fall, daſs die gereinigten Abww. nur eine relativ geringe Verd. erfahren. Bei einem Wasserkonsum von 100 l pro Kopf und Tag wird bei Ausschluſs der meteorischen Ndd. auf je 25 Pesonen 1 cbm Oxydationskörper vorzusehen sein. Der Reinigungserfolg, wie er durch einen derartigen Oxydationskörper erreicht werden kann, steht bezgl. der Herabsetzung der Fäulnisfähigkeit des Abw. nicht hinter demjenigen des einfachen Kalkverf. zurück. — Bei schonendem Betrieb (täglich 1 Füllung und längerem Verweilen im Oxydationskörper) erhielt man einen weit höheren Reinheitsgrad. Ein mit Ziegelsteinen und Kies gefüllter Körper wirkte nicht so erheblich (vgl. auch Schmidtmann und Gen. Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **19**. Suppl.-Heft. 136; C. **1900**. I. 1167), als der Koks.

Es folgen die Versuche über Behandlung von Abww. in feinkörnigen Oxydationskörpern mit u. ohne Vorbehandlung in primären Körpern. Bei einmaliger Füllung pro Tag in Oxydationskörpern aus Schlackengruſs der Hamburger Müllverbrennungsanstalt von 3—7 mm Korngröſse und 2—4 Stunden langem Verweilen der Abwässer wurde ein sehr befriedigender Reinheitsgrad erzielt (cfr. V. öff. Ges. Pfl. **31**. 625; C. **1900**. I. 511). Durch nachträgliche Sandfiltration lieſs sich fast sämtliches NH_3 aus dem gereinigten Abw. entfernen und ein klares, in der Regel auch farbloses Prod. erhalten. — Oxydationskörper aus Kies von 2—7 mm Korn gaben (entgegen den Versuchen anderer [l. c.]) ebenfalls zufriedenstellende Resultate.

Beim „doppelten Verf." waren die Reinigungseffekte bei einmaliger Füllung des primären Koks und sekundären Koks- oder Kies- oder Schlackenkörpers sehr befriedigende, u. dies kann noch gesagt werden, wenn die Oxydationskörper dreimal täglich gefüllt wurden. Auf die vielen Einzelbeobachtungen, über welche Vff. berichten, kann hier nicht näher eingegangen werden.

Schlieſslich besprechen Vff. noch die an das Oxydationsverf. sich anschlieſsende „Schlamm- und Kostenfrage." (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **19**. Suppl.-Hft. 90—135. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) Proskauer.

Schmidtmann, Proskauer und Stooff, *Bericht über den Abbruch der Groſs-Lichterfelder Versuchsreinigungsanlage für städtische Spüljauche und die hierbei gemachten Beobachtungen.* Im Anschluſs an die frühere Mitteilung über die Vers. in der erwähnten Anlage (Vrtljschr. f ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **16**. Suppl.-Hft. 99; C. **99**. II. 139) berichten Vff. in vorliegender Arbeit vornehmlich über die daselbst vorgefundene Schlammmenge. Die Ermittelung derselben war dadurch geboten, daſs vielfach und namentlich von Schweder die fast völlige Schlammverzehrung im sog. Faulraume der Anlage behauptet worden war. Es wurde beim Abbruch noch eine so groſse Menge Schlamm und von solcher Beschaffenheit vorgefunden, daſs man, unter Berücksichtigung der Konstruktion der Anlage, des zur Reinigung gelangten Abw. und überhaupt aller hierfür in betracht kommenden, in der Versuchskläranlage herrschenden Verhältnisse, zu dem Schlusse gelangte, daſs bei dem mit Vorfaulung verbundenen Oxydationsverf. in der Praxis auf eine Vernichtung des Schlammes nicht zu rechnen sei. Dieser Schluſs hat ferner durch die inzwischen an einer anderen Kläranlage gleicher Konstruktion gemachten Erfahrungen eine weitere Bestätigung gefunden. Die Ansammlung von Schlamm wird, ebenso

wie der Reinigungseffekt nach dem Oxydationsverf., stets abhängig sein von der Konz. der zu reinigenden Abww., d. h. von deren Gehalt an Schwebestoffen u. insbesondere von den gel. Substanzen. Dies zeigt sich u. a. in der Anlage Tempelhof, die die Abww. des Ortes zu reinigen bestimmt ist; der Wasserverbrauch beträgt daselbst nur 30 l pro Kopf und Tag, das Kanalisationssystem ist das SHONE'sche. In diesem Abw. beträgt die Menge der ungel. Stoffe 600—1800 mg i. l (Trockensubst.), und der Rückstand des filtrierten Rohabwassers bis 2600 mg i. l. Daher findet in der Kläranlage eine starke Schlammablagerung statt. Vff. schliefsen mit dem Satze, dafs die Möglichkeit, für ein Abw. von bestimmter Konzentration und Menge in zeitlicher Begrenzung einen Raum zu schaffen, in welchem dasselbe seinen Schlamm ohne Belästigung für die Umgebung absetzt, jedenfalls durch die Versuchsanlage erwiesen sei. Für abgeschlossene Anstalten, Krankenhäuser, Kasernen, Barackenlager etc. kann es zweckdienlich sein, sich dieser Erfahrung zu erinnern. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **19**. Suppl.-Hft. 162—69 Berlin.) PROSKAUER.

Schmidtmann, *Rückblick auf den Stand der Städteassanierung im verflossenen Jahre, insbesondere der Abwässerreinigung, und Ausblick in die voraussichtliche Weiterentwickelung.* Vf. führt uns an der Hand von Beispielen aus der praktischen Erfahrung die im Jahre 1899 gemachten Beobachtungen über den hygienischen Wert einer guten Wasserversorgung und einer geordneten Beseitigung der Schmutzstoffe vor Augen. Er zieht die Schlüsse aus denselben, welche zugleich die Stellung der Aufsichtsbehörden zu diesen wichtigen Tagesfragen und ihre Bestrebungen und Absichten zur Förderung derselben ersichtlich machen. — Die gesetzliche Regelung zur Verhütung der Flufsverunreinigung steht noch aus; die Schwierigkeit liegt darin, dafs wir bisher allgemein anerkannte Grundsätze für die Beurteilung nicht haben und im Einzelfalle stets auf das nach dem jeweiligen Stande der Wissenschaft und Praxis zu erstattende sachverständige Gutachten angewiesen sind. Es fehlt insbesondere auch ein leicht zu handhabender Mafsstab für die Zulässigkeit oder Unzulässigkeit der Einleitung von Schmutzwässern in die Flufsläufe. Diese Lücke auszufüllen, ist auf Veranlassung des Vf.'s seitens der beteiligten Ministerialressorts eine Sachverständigenkommission gebildet worden, welche durch Erforschung des Tier- u. Pflanzenlebens eines Flusses, dessen chemische u. bakteriologische Beschaffenheit die charakteristischen Merkmale für bestimmte Abwasserverunreinigungen in den Vorflutern festlegen soll. — Die Abhandlung enthält weiter eine Kritik der im Vordergrunde des öffentlichen Interesses stehenden Abwasserreinigungsverff. und betont den segensreichen Fortschritt auf diesem Gebiete, welcher auf die zeitgemäfse Vereinigung der staatlichen und privaten Bestrebungen und Interessen zurückzuführen ist. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **19**. Suppl.-Hft. 170—96. Berlin.) PROSKAUER.

Armand Gautier, *Brennbare Gase der Atmosphäre: Luft der Städte.* Die zur Unters. benutzte Luft durchstrich zunächst eine 18 cm lange Schicht von Glaswolle, passierte dann einen 8—10 ccm Kalilauge enthaltenden Absorptionsapp. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 141; C. **1900**. I. 794) und darauf eine mit feuchtem $Ba(OH)_2$ gefüllte Röhre. Von hier aus wurde die Luft über Natronkalk und P_2O_5 geleitet und gelangte dann in eine mit CuO gefüllte Porzellanröhre, die in einer Länge von 30 cm in dem vom Vf. konstruierten Ofen (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 628; C. **1900**. I. 793) auf 650—700° erhitzt wurde. Die Luft passierte diese Röhre in einer Schnelligkeit von 2—3,5 l pro Stunde. Das aus der Röhre austretende Gas gab sodann in einer mit P_2O_5 gefüllten Röhre das gebildete W. und in einem System von Absorptionsgefäfsen, die mit Kalilauge und Bariumhydrat gefüllt waren, die gebildete CO_2 ab. — 100 l Luft, in einer Höhe von 3,5 m über dem Boulevard Saint-Germain zu Paris entnommen, lieferten im Mittel von 21 Bestimmungen (reduziert

auf 0° und 760 mm) 1,69 mg H und 6,80 mg C, entsprechend einem Verhältnis von C : H = 3,49 : 1. Weitere Verss. hatten indessen ergeben, daſs, wenn man die Luft durch drei mit CuO gefüllte Röhren von 1,5 m Gesamtlänge leitet, sich die H- u. C-Mengen beträchtlich vergröſsern, und zwar muſs der bei Verwendung von nur einer 30 cm langen Kupferoxydröhre für H gefundene Wert mit 2,2 und der für C gefundene Wert mit 1,8 multipliziert werden. Bringt man diese Korrektion bei den vorher angegebenen Zahlen an, so ergiebt sich ein Verhältnis von C : H = 2,94 : 1 (Theorie für CH_4 = 3 : 1).

Da Vf. durch diesbezügliche Verss. (S. 15) nachgewiesen hat, daſs beim Überleiten von mit Luft stark verd. CH_4 über glühendes CuO die Verbrennung keine vollständige ist und nur ein Verhältnis von C : H = 2,4 : 1 erreicht wird, so läſst das im vorliegenden Fall gefundene Verhältnis 2,94 : 1 darauf schlieſsen, daſs das in der Atmosphäre vorhandene, brennbare Gas nicht allein aus CH_4 besteht, sondern daſs dieses noch mit freiem H und anderen kohlenstoffreicheren KW-Stoffen gemischt ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1677—84. [18/6.*].) DÜSTERBEHN.

O. Kröhnke, *Reinigung der Milch.* Vf. bespricht die verschiedenen Methoden der Milchreinigung, besonders diejenige durch Filtration, und wendet sich gegen die von DUNBAR aufgestellte Forderung, daſs die Filter nach jedesmaligem Gebrauch aus einander genommen u. vollkommen gereinigt werden müssen. Diese Forderung ist praktisch und wirtschaftlich nicht durchzuführen. Vf. präzisiert seine Anschauungen dahin, daſs durch speziell für Reinigungszwecke gebaute Zentrifugen u. Filter eine mechanisch gute Reinigung der Milch erreicht wird, doch bietet das Zentrifugieren den Nachteil des hohen Kraftbedarfs beim Betriebe und einer Veränderung der Milch insofern, als der einmal abgeschiedene Rahm sich nicht mehr mit der Milch vereinigt. Die Reinigung der Milch von den unappetitlichen Schmutzteilen hat vornehmlich ästhetischen Wert. Eine wesentliche Verminderung des Bakteriengehalts ist durch die mechanische Reinigung nicht zu erwarten. Der Reinigungsapparat muſs nach dem Gebrauch sorgfältig gereinigt u. sterilisiert werden können, wobei eine mechanische Reinigung ohne Demontage von besonderem praktischen Wert sein würde. (Milch-Ztg. **29**. 356—57.) MACH.

A. Rössing, *Über Fischkonserven.* Blechdosen mit konserviertem Stockfisch und Languste südamerikanischer Herkunft zeigten beim Öffnen einen Inhalt von meist blasser, hier und da schwärzlicher Farbe, Rk. stark alkal., teilweise mit strengem Geruch. Die Innenwandung der gefüllten, wie leer übersandten Büchsen war mehr od. weniger stark, häufig punktförmig angegriffen u. mit einem weiſslichen, krustenartigen Belag behaftet, in welchem P_2O_5, Sn und etwas Fe nachweisbar waren.

Durch Verss. an Weiſsblechkästen konnte ermittelt werden, daſs unter allen Umständen bei P_2O_5- bezw. NH_3-haltigem Doseninhalt eine allmähliche Auflsg. des Zinns erfolgt. Daſs diese lediglich von der Zeit der Aufbewahrung und der Konzentration, nicht aber von der sonstigen Beschaffenheit des Inhaltes abhängig ist, beweist der Umstand, daſs alte Dosen mit tadellosem Inhalt viel stärker korridiert waren. als jüngere Dosen mit einem zers., übel riechenden Inhalt. Bei einer vier Jahr alten Büchse mit Languste war das Zinn fast völlig gel., der Inhalt etwas bleich, aber gut. Ebenso zeigte eine ältere Büchse von Helgoländer Kronenhummer reichen Ansatz des weiſsen Belages trotz Auslegung mit Pergamentpapier . . Verfasser fand in den Doseninhalt übergegangen bis 0,153 g SnO_2 und 0,204 g Eisenphosphat. Der gesamte Doseninhalt einer Stockfischkonserve gab 0,063% NH_3 aus Ammoniak- und Aminverbb. Die %ische Zus. der Asche ist in I, die der Asche eines Büchsenhummers, Scheren und Schwänze, mit 2,31% Asche in II gegeben:

	Jod	CuO	SO_3	SnO	P_2O_5 l. i. W.	P_2O_5 unl. i. W.	CaO
I.	—	—	Spur	0,095	12,943	2,800	0,662
II.	Spur	0,071	—	0,028	0,991	16,101	11,14

	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	H_2O	Na_2O	Cl	CO_2
I.	1,411	0,598	0,235	25,704	29,315	31,805	1,065
II.	4,631	—	0,865	11,238	26,036	36,486	0,216

Eine Gefahr für die Gesundheit infolge des aufgel. und in den Inhalt übergegangenen Zinns liegt wohl kaum vor, da das Metall in wasserunl. Zustande vorhanden ist und vom Magensafte wohl nur in Spuren gel. werden dürfte. Das Verderben von Fisch- oder anderen Konserven, sowie die Einbüfsung der frischen Farbe hängt sicher nicht mit dem Büchsenmaterial zusammen. Für die Konservierung ist gröfste Sauberkeit bei der Verpackung und eine genügende Sterilisation unerläfslich. Ist der Doseninhalt zu trocken, so kann unmöglich ein genügend rasches Durchhitzen des Inhalts erfolgen, ein zu langes Erhitzen aber verursacht Abnahme der Festigkeit und ein breiartiges Aussehen der Konserve.

Das früher vom Vf. über Gemüse Gesagte (Z. anal. Ch. **35**. 38; C. **96**. I. 502), dafs dieselben schon bei kurzer Aufbewahrung vor der Verarbeitung zu Konserven eine Zers. ihrer Eiweifsstoffe erleiden, wodurch sie mindestens die Veranlassung zu starker Färbung der Dosen geben, gilt in noch höherem Grade von Fischen, insbesondere in heifsen Klimaten. (Z. anal Ch. **39**. 147—52. Mai. Lab. von Dr. R. Frühling und Dr. J. Schulz, Braunschweig.) Woy.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. Thoulet, *Fixierung des in Wasser suspendierten Thons durch die porösen Körper*. Vf. hat beobachtet, dafs alte Muschelschalen vom Meeresboden bei der Behandlung mit verd. HCl eine beträchtliche Menge Thon lieferten, während frische Muschelschalen, ebenso wie die Schalen lebender Miesmuscheln bei der gleichen Behandlung nur äufserst wenig Thon zurückliefsen. Vf. schliefst hieraus, dafs der Thon von den Muschelschalen nicht während ihrer B., sondern nach dem Tode ihrer Bewohner fixiert wurde, dafs diese Eigenschaft nur durch die Porosität der Schalen bedingt sei und infolgedessen allen porösen Mineralien und Gesteinen zukommen müsse. Dieser Schlufs wird durch einige Verss. mit Bimsstein und Holzkohle bestätigt. Der Zerfall der alten Muschelschalen führt naturgemäfs zur B. eines mehr oder weniger thonhaltigen Kalkes, wie er sich stets am Boden der Gewässer findet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1639—40. [11/6.*].) Düsterbehn.

L. Milch, *Über Kupferglanzzwillinge von Cornwall. (Mineralogische Mitteilungen.)* Indem eine Fläche von {201} als Zwillingsebene fungiert, d. h. die Längsflächen zweier Krystalle in eine Ebene fallen u. ihre Basisflächen Winkel von 146°46′ bilden, entstehen keilförmige Zwillinge. Auch Drillinge kamen zur Beobachtung. (N. Jahrb. f. Mineral. **1900**. I. 155—59.) Hazard.

F. Rinne, *Notiz über Rubin und Chromverbindungen*. Das Goldschmidt'sche Verf. zur Erzeugung hoher Temperaturen liefert, wie bereits Mügge (Tschermak's Mitt. **19**. 164—65; C. **1900**. I. 218) feststellte, durch Wechselwirkung von Aluminiumpulver und Metalloxyden Metall als Regulus, Korund als deckende Schlacke. Vf. untersuchte den letzteren in bis 1 cm grofsen und 0,5 mm dicken Individuen genauer und konstatierte Zwillingsbildung nach {1010}, zwischen der des Topases und

Diamants liegende Härte, negative Doppelbrechung, deutlichen Pleochroismus und ungestörte Axenbilder. Die optischen Erscheinungen stimmten mit denen an einem natürlichen Rubin von Pegu in Hinterindien vollkommen überein, so daſs in beiden Fällen das nämliche Färbemittel vorliegen dürfte, zumal da beim Erhitzen hier wie dort erst grünliche Farbe, dann vollkommene Durchsichtigkeit und beim Abkühlen erst wieder grünliche Farbe, dann Rotfärbung auftritt. Im künstlichen Rubin ist Chrom vorhanden, auch der natürliche von Pegu zeigte eine schwache, aber unzweideutige Chromrk., so daſs mit Sicherheit dieser Stoff als Färbemittel zu gelten hat. — Ähnliche Farbänderungen beim Erhitzen wie die erwähnten Rubine wiesen noch andere Chromverbb. auf, so K_2CrO_4, Kaliumdichromat, Rotbleierz, Wulfenit und Vanadinit. In allen Fällen kehrt beim Abkühlen die ursprüngliche Farbe zurück. Derartige Krystalle verhalten sich also genau so, wie die Gläser, welche man bei der Lötrohranalyse herstellt, bei welcher ja auch die Ggw. des Chroms (Boraxperle h. gelb, k. gelbgrün; Phosphorsalzperle h. bräunlichrot, k. smaragdgrün) sich mit Sicherheit feststellen läſst. (N. Jahrb. f. Mineral. **1900**. I. 168—72. Hannover.) HAZARD.

E. Kaiser, *Cerussit von Rheinbreitbach und Honnef, Rheinprovinz.* Auf den Bleierzgängen im Unterdevon südlich vom Siebengebirge kommt in verschiedener Weise Weiſsbleierz, in wasserhellen, wie auch in schwärzlichen, einige Millimeter groſsen Krystallen vor, die auf zerfressenem Bleiglanz, zuweilen auch auf Brauneisenstein führendem Quarz aufsitzen, und von Pyromorphit, Eisenspat, Malachit etc. begleitet sind. Meist sind die Krystalle nach der a-Axe wenig verlängerte Prismen, aus der Verkürzung der nämlichen Axe resultieren aber auch Pyramiden, u. schlieſslich kommen noch nach Axe *c* säulenförmige und nach dem Brachypinakoid tafelförmige Individuen vor. (Z. Krystall. **31**. 36—38; N. Jahrb. f. Mineral. **1900**. II. 16. Ref. BAUER.) HAZARD.

W. Bodenbender, *Wismutspat (cerhaltig) in Gangform.* Es ist ein 6—10 cm mächtiger Gang im Gneiſs bei La Toma in der Sierra de St. Luis, Argentinien. Meist dicht, zuweilen körnig, grau bis grauschwarz, mit eingewachsenen Körnchen von Columbit(?), Quarz, Kaliglimmer, der bei der dichten Abart blätterige Absonderung und zuweilen perlmutterartigen Glanz bewirkt. Der körnige Wismutspat zeigt faserige, seidenglänzende Bruchflächen. Ein erdiges gelbes Mineral bildet Überzüge und ist in dickeren Lagen krystallinisch-körnig (Wismutocker). Die dunkle Farbe des Spats wird wahrscheinlich durch Oxydation des MnO bewirkt. Zus.:

Bi_2O_3	CO_2	H_2O [1])	CaO	MnO	FeO	Ceriterden [2])
80,7	8,7	1,9	6,7	0,8	0,3	wenig.

[1]) Scheint schwankend. — [2]) Als Ce_2O_3 berechnet 0,54 %.

(Zeitschr. f. prakt. Geologie **1899**. 322; N. Jahrb. f. Mineral. **1900**. II. 16. Ref. BAUER.) HAZARD.

J. Ch. Moberg, *Zur Kenntnis des Steenstrupins.* Der Steenstrupin füllt mit feinfaserigem Ägirin, Polylithionit und Bruchstücken von Ägirin und anderen vom Nebengestein stammenden Mineralien kleine Spalten im Nephelinsyenit des Gebietes zwischen dem Kangerdluarsuk- u. Tunugdliarfikfjord aus. Die untersuchten Stufen stammten aus dem Sodalithsyenit des Bezirkes Julianehaab, waren krystallisiert oder bildeten derbe und unregelmäſsige Körner oder Knollen. Frische Krystallflächen schwarz, Bruchflächen dunkelbraun, Strich braun, Härte 4. Zu den Analysen 1, 2, 3 verwandte BLOMSTRAND glänzende, frische, möglichst einschluſsfreie Krystallbruchstücke mit D^4. 3,4009, nachdem sie von eingewachsenem Ägirin und Feldspat befreit worden waren. Bei 3 ergaben zwei als 3a. und 3b. aufgeführte Bestimmungen

für SiO_2, 27,20, bezw. 26,8%. Zu den Analysen 4 u. 5 wurde derbe, pechglänzende Substanz genommen. Bei der Zers. mit HCl entwickelte sich Cl, weswegen das Mn als Mn_2O_3 angenommen wurde. Der gröfsere Gehalt an H_2O, aber geringere an Alkali und SiO_2 bei 4 und 5 gegenüber 1—3, wird durch vorgeschrittenere Zers. der ersteren erklärt. Von einer Formelaufstellung wird Abstand genommen, da die Substanz sich durchgängig in Umwandlung befindet. Der Steenstrupin krystallisiert rhomboedrisch und bildet Tafeln nach {0001}, daneben herrscht {10$\bar{1}$1}. a : c = 1 : 1,0842. Beobachtet: {0001}, {50$\bar{5}$9}, {10$\bar{1}$1}, {40$\bar{4}$1}, {08$\bar{8}$1}, {02$\bar{2}$1}, {04$\bar{4}$5}, {01$\bar{1}$2}, {01$\bar{1}$3} (ungefähr), {11$\bar{2}$0}. Vf. möchte das Mineral am ehesten den Eudialyt zurechnen, dasselbe ist optisch negativ, mit schwacher Licht- u. Doppelbrechung. — Nachträglich beschafftes, sorgfältig ausgesuchtes, krystallisiertes Material ergab D. 3,4733. Pulver graugelb. Durch HCl wurde Cl frei, das 0,184% aktivem O entsprach, wonach in Analyse 3 statt 4,40 Mn_2O_3 nur 1,82 Mn_2O_3 und 2,32% MnO einzusetzen wären, Ce_2O_3 aber unverändert bleibt. — Pechglänzende, derbe, anscheinend frische Substanz gab D. 3,1901 und braunes Pulver. Sie enthielt 21,59% SiO_2 u. 13,39 H_2O, wovon 4,64% H_2O bei 100—110°, der Rest beim Glühen entwich. Diese Masse stimmte also mit 4 und 5 überein. — Eine Probe reinen, anscheinend bereits angewitterten Steenstrupins lieferte 1,48% aktiven O. Analyse 4 würde, wenn alles Mn als Mn_2O_3, das Ce als CeO_2 berechnet wird, 1,42%, Analyse 5 entsprechend 1,59% aktiven O verlangen, somit dürfte Mn und Ce als Mn_2O_3, bezw. CeO_2 da sein und in Analyse 4 17,85% CeO_2 statt 17,03% Ce_2O_3 und in Analyse 5 19,40% CeO_2 statt 18,50% Ce_2O_3 zu setzen sein. — Krystallisierter, verhältnismäfsig wenig zersetzter Steenstrupin hat also D. 3,47—3,40, derber nur D. 3,19, in jenem ist das Ce als Ce_2O_3 und Mn zum grofsen Teil als MnO, in letzterem Ce als CeO_2 und Mn als Mn_2O_3 vorhanden. Wasseraufnahme und Alkalisilikatentfernung begleiten die Umwandlung.

	SiO_2	Ta_2O_5 + Nb_2O_5	P_2O_5	ThO_2	Ce_2O_3	La_2O_3	Di_2O_3	Y_2O_3	Na_2O
1.	26,72	1,45	—	3,62		32,68			—
2.	27,75	1,28	—	—	—	—	—	—	—
3.	26,57	1,21	5,81	3,03	14,40		15,90		8,34
4.	20,61	1,58	4,53	3,84	17,03		15,52	2,19	2,53
5.	21,30	1,02	4,39	4,13	18,50		16,68	1,68	2,54

	K_2O	Fe_2O_3	Mn_2O_3	Al_2O_3	BeO	CaO	PbO	H_2O	Summe
3.	0,50	4,55	4,40	2,55		4,03	0,46	7,58	99,33
4.	—	5,18	5,79	0,40	1,22	4,22	1,02	12,73	99,39
5.	—	4,91	6,80	0,60	1,93	4,55	0,78	10,30	100,11.

(Z. Krystall. **29**. 386; N. Jahrb. f. Mineral. **1900**. II. 27—29. Ref. Scheibe.) Hazard.

H. W. Foote, *Über die physikalisch-chemischen Beziehungen zwischen Aragonit und Calcit.* Der durch Fällung einer h. Lsg. von Calciumchlorid mit Natriumcarbonat erhaltene Nd. besteht nach seinem D. hauptsächlich aus Aragonit. Er geht durch Erhitzen auf 100° schnell in Calcit über. Auch bei höherer Temperatur scheint immer Calcit die stabilere Form zu sein, so dafs die beiden Minerale im Verhältnis der Monotropie stehen. Ihre relative Löslichkeit läfst sich auch durch Ermittelung des Gleichgewichts zwischen den Mineralen und einer Lsg. von Kaliumoxalat bestimmen. Es stellt sich nach der Gleichung:

$$CaCO_3 + K_2C_2O_4 = CaC_2O_4 + K_2CO_3$$

ein Gleichgewicht zwischen den beiden Bodenkörpern und den beiden gelösten Salzen her, dessen Konstante bei verschiedener Löslichkeit der Minerale verschiedenen Wert besitzen muſs. Es ergab, sich daſs bei 25, 49,7 und 59° die Löslichkeit des Aragonits um das 1,35, 1,365 und 1,24fache gröſser ist als die des Calcit. Auch die Leitfähigkeiten der bei Atmosphärendruck mit CO_2 und Calcit oder Aragonit gesättigten Lagg. des Bicarbonats ergiebt einen Maſsstab für die relative Löslichkeit der Minerale. Auch hier zeigte sich die gröſsere Löslichkeit des Aragonits. Die Zahlenwerte stimmen angenähert mit denen überein, die nach den oben beschriebenen über das Verhältnis der Carbonate gegen Oxalat zu erwarten waren. — Aus der Änderung der Löslichkeit beider Minerale mit der Temperatur läſst sich ihre molekulare Umwandlungswärme berechnen. Sie beträgt 0,39 Cal. (Z. physik. Ch. **33**. 740—59. Leipzig. Physikalisch-chem. Institut 15/6.) BODLÄNDER.

J. H. van't Hoff und **E. F. Armstrong**, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staſsfurter Salzlagers. XVIII. Gips und Anhydrit. Das Halbhydrat von schwefelsaurem Kalk* $CaSO_4 \cdot {}^1/_2 H_2O$. Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1899**. 810; C. **99**. I. 568 wurde festgestellt, unter welchen Umständen bei 25° aus Ca-haltigen Lagg., gesättigt mit NaCl und wechselnde Mengen von Mg und K als Sulfate und Chloride enthaltend, Calciumsulfat als solches oder als Glauberit, $(SO_4)_2CaNa_2$, sich ausscheidet. Es bleibt die Frage, in welcher Hydratform das Sulfat sich ausscheidet. Zu berücksichtigen sind für deren Beantwortung Gips, Anhydrit und das zwischenliegende Halbhydrat. VATER fand (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1900**. 269; C. **1900**. I. 1077), daſs das Ca-Sulfat bei gewöhnlicher Temperatur als Gips, bei 40° jedoch als Halbhydrat sich ausscheidet. Die Vff. suchten nun ganz allgemein zu entscheiden, unter welchen Umständen das Halbhydrat, Gips oder Anhydrit entstehen und bringen für die erstgenannten zwei Körper die vollständige Lag. Im Prinzip liegt eine Tensionsfrage vor. Es wird in Berührung mit Lagg. mit gröſserer Wasserdampftension als der Krystallwassertension des Gipses diese Hydratform die stabile sein, bei geringerer bis zu der des Halbhydrats das letztere und bei noch kleinerer der Anhydrit. Die seitherigen Tensionsbestimmungen leiden unter der verzögerten Einstellung der Gleichgewichtslage, es galt also, die Maximaltensionseinstellung zu beschleunigen und erst das Halbhydrat rein und wohl krystallisiert darzustellen. Wurden 50 ccm gewöhnliche Salpetersäure (D. 1,4) mit 20 g Gips 18 Stunden auf 40° erwärmt, so bildeten sich schöne Prismen des Halbhydrats mit genau den verlangten 6,23% W. Die Maximaltensionseinstellung lieſs sich durch Anwendung einer den Gips relativ leicht lösenden Fl. (Salpetersäure) beschleunigen, dabei fehlten die Daten zur Feststellung der Tension, welche durch Verwendung geeigneter Salzlsgg. an Stelle der Salpetersäure ermittelt werden konnten. Unter Benutzung des BECKMANN'schen Siedeapparats und bei allmählichem Zusatz von NaCl wurde ermittelt, daſs die Tension des Krystallwassers im Gips bei 101,5° eine Atmosphäre erreicht (Siedepunkt des Gipses), es tritt dann konstante Einstellung bis zur völligen Umwandlung in Halbhydrat ein. Geht man von konz. NaCl-Lsg. aus und setzt W. zu, so gelangt man zu dem nämlichen Resultat. In entsprechender Weise, also mit Hilfe des Kp. einer Kochsalzlsg., wurde alsdann die Maximaltension des Gipses unterhalb 101,5° bestimmt. Für die niederen Temperaturen wurde die Bestimmung im FROWEIN-BREMER'schen Tensimeter an einer feingepulverten Mischung von präzipitiertem Gips und Halbhydrat, angefeuchtet mit Magnesiumchloridlsg., vorgenommen. — Was die Umwandlungstemperatur des Gipses anlangt, so wurde ermittelt, daſs bei 107,2° die Tension des Krystallwassers die der gesättigten Gipslsg. zu überschreiten beginnt, daſs also von diesem Punkte an unter Teilschmelzung der Gips in Halbhydrat und W. übergeht (Schmelzpunkt des Gipses). Wird, nachdem so die Krystallwassertension im

Gips bekannt ist, nun die Temperatur ermittelt, bei der die Tension von Salzlsgg. unter die des Gipses zu sinken beginnt, so ist damit die Temperatur gegeben, bei der sich der Gips in Ggw. von Salzen oder deren Lsgg. in Halbhydrat umwandelt. In Ggw. von Chlornatrium beginnt die Halbhydratbildung bei etwa 77°, von Magnesiumchlorid bereits bei 11°. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1900**. 559—76.)

HAZARD.

Al. Grimm, *Notiz über die Marienbader Rudolfs-Quelle.* Da man in ärztlichen Kreisen die Zus. dieser Quelle nicht zu kennen scheint, so sieht sich Vf. veranlaßt, Näheres über ihre Zus. und ihren therapeutischen Wert zu veröffentlichen. Die Analyse wurde von L. REDTENBACHER in Marienbad ausgeführt und ergab für 10000 g W.:

K_2SO_4	Na_2SO_4	NaCl	Na_2CO_3	Li_2CO_3	$CaCO_3$
0,8449 g	0,7863 g	0,7677 g	1,9772 g	Spuren	6,6465 g

$MgCO_3$	$SrCO_3$	$FeCO_3$	$MnCO_3$	$Al(PO_4)$
3,9976 g	0,0066 g	0,3382 g	0,00516 g	0,0009 g

(Wien. klin. Wchschr. **13**. 501—2. 31/5. Marienbad.) PROSKAUER.

Lepsius und **Schott**, *Der neue kohlensäurereiche Nauheimer Thermalsoolsprudel, Quelle Nr. 14.* Die Analyse des 30—35° C. warmen W., welche in der Großherzogl. chemischen Prüfungs- und Auskunftsstation in Darmstadt ausgeführt wurde, ergab für 1000 g Mineralw.:

NaCl	KCl	NH_4Cl	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$CaSO_4$	$CaCO_3$
24,069 g	1,082 g	0,066 g	0,563 g	1,633 g	0,0602 g	1,842 g

$FeCO_3$	Al_2O_3	SiO_2	CO_2 halbgeb.	CO_2 frei	Rückstand
0,0303 g	0,0044 g	0,0193 g	0,822 g	1,1905 g	31,383 g

außerdem Li, Br, MnO, P_2O_5. — Die geologische Beschaffenheit ist diejenige der mitteldevonischen Kalksteinformation. (Dtsch. med. Wchschr. **26**. 403—7. 21/6. Nauheim.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Gunner Jörgensen, *Einige jodometrische Untersuchungen.* Bezugnehmend auf die Arbeit von FESSEL über jodometrische Säurebestimmung (Z. anorg. Ch. **23**. 67; C. **1900**. I. 514) führt Vf. die durch Mangel an Jodid hervorgerufenen Fehler nicht auf eine B. von Chlorjod zurück, die den beigebrachten Gleichungen zufolge belanglos wäre, sondern auf eine partielle Oxydation der Thioschwefelsäure durch die Jodsäure zu Schwefelsäure — um so mehr, als die Rk. in gleicher Weise erfolgt, auch wenn die Bedingungen für die B. von Chlorjod (stark salzsaure Lsg.) nicht gegeben sind, indem man in schwefelsaurer Lsg. arbeitet. (Z. anorg. Ch. **24**. 183—87. Juni. [11/4.] Kopenhagen.) RUFF.

A. Astruc, *Über Alkalimetrie und Acidimetrie in der volumetrischen Analyse.* Vf. bespricht die Resultate seiner diesbezüglichen Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1021; **130**. 35. 253. 1563; C. **1900**. I. 224. 370. 513. II. 143) im Zusammenhang. Die Anwendung eines Indikators in der Maßanalyse kann nicht verallgemeinert werden. Das alkalimetrische u. acidimetrische Verhalten einer Substanz hängt von dem Charakter dieser Substanz und des verwendeten Indikators ab. Der Farbenumschlag des letzteren steht mehr im Zusammenhang mit der Bildungswärme der festen Salze, als mit der Neutralisationswärme der SS. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1636—39. [11/6.*].) DÜSTERBEHN.

L. v. Wissel, *Vergleichende Stickstoffbestimmungen im Salpeter.* Infolge von Unregelmäßigkeiten, die bei der Stickstoffbestimmung im Chilisalpeter nach der üblichen in Möckern ausgearbeiteten Methode (Reduktion der Salpetersäure in alkal. Lsg. mit Zink- und Eisenpulver) auftraten, untersieht Vf. diese Methode (Landw. Vers.-Stat. **41**. 165; C. **93**. I. 129) einer eingehenden Prüfung und erstreckt seine Unterss. gleichzeitig auf die Methoden von Ulsch (Reduktion mit Ferrum hydrog. reduct. in schwefelsaurer Lsg.) (Z. anal. Ch. **1891**. 175; C. **90**. II. 926; **91**. I. 806), und von Devarda (Reduktion in alkal., alkohol. Lsg. mit Aluminiumkupferzinklegierung) (Landw. Vers.-Stat. **42**. 130; C. **93**. II. 232) und die von Förster angegebene Modifikation der Kjeldahl'schen Methode (Behandlung mit Salicylschwefelsäure und unterschwefligsaurem Natrium) (Landw. Vers.-Stat. **38**. 165). Die Bestimmungen wurden mit Lösungen von sorgfältig gereinigtem und getrocknetem Kalium- und Natriumnitrat ausgeführt und die durchschnitlichen positiven Werte, welche bei gleichlaufenden blinden Bestimmungen nach den entsprechenden Methoden erhalten wurden, in Rechnung gestellt. Bei der Möckern'schen Methode wurden durchgängig, auch bei erhöhter Zugabe des Reduktionspulvers und der Natronlauge, zu niedrige Werte gefunden, was nach Vf. nur durch das Verf. selbst verursacht werden kann. Wesentlich bessere Zahlen lieferten die Methoden von Ulsch und Förster. Am meisten befriedigten die nach Devarda erhaltenen Werte, wenn anstatt der von Devarda vorgeschriebenen Mengen außer den 50 ccm Salpeterlsg. (0,5 g Salpeter) 120—145 ccm Wasser, 7,5—9 ccm Alkohol, 75—90 ccm Kalilauge (D. 1,3) oder auch 75 ccm Natronlauge (D. 1,34) u. 3,5—4,5 g Legierung genommen wurde. Vf. hält diese Methode auch für die schnellste und bequemste in der Ausführung.

Im Mittel wurde nach den verschiedenen Methoden gefunden im Natronsalpeter (ber. 16,50% N): Möckern 16,22%, Ulsch 16,38%, Devarda 16,42%, Förster 16,40%, im Kalisalpeter (ber. 13,88% N): Möckern 13,61%, Ulsch 13,83%, Devarda, 13,83%, Förster 13,83%. Die bei den drei letzten Methoden auftretenden kleinen Abweichungen sind wahrscheinlich nicht auf einen Fehler des Säuretiters zurückzuführen, der, auf drei verschiedene Arten gestellt, fast absolut denselben Wert zeigte. (J. f. Landw. **48**. 105—15. 18/5. Danzig. Landw. Vers.-Stat.) Mach.

Frank K. Cameron, *Bestimmung von Alkalicarbonaten in Gegenwart von Bicarbonaten.* Natriumcarbonat ist in wss. Lsg. zu einem bestimmten Betrage hydrolysiert, der von der Konzentration u. Temperatur abhängt. Dies stellt sich folgendermaßen dar:

$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH.$$

Von den vier in der Lsg. vorhandenen Elektolyten ist nur das Natriumhydrat beträchtlich ionisiert, u. die Lsg. zeigt daher die charakteristischen Merkmale einer Lsg. dieser Substanz. Für gewisse Zwecke ist es nun wünschenswert, die Alkalinität einer solchen Lsg. zu bestimmen. Titriert man bei gewöhnlicher Temperatur mit Normalsäure, so reagiert dieselbe mit Natriumcarbonat unter B. von Bicarbonat:

$$Na_2CO_3 + HCl = NaCl + NaHCO_3,$$

und man erhält so, da Bicarbonat gegen Indikatoren neutral ist, falsche Resultate. Alle bisherigen Methoden zur Bestimmung von Carbonaten neben Bicarbonaten sind nicht einwandsfrei. Vf. hat eine neue Methode auf folgender Grundlage aufgebaut. Saures Kaliumsulfat ist eine wohlcharakterisierte, starke Säure. Es reagiert mit Natriumcarbonat folgendermaßen:

$$Na_2CO_3 + HKSO_4 = HNaCO_3 + NaKSO_4.$$

Die Reaktionsprodd. sind neutral, u. man kann daher mit einer Normal-Lsg. von

Kaliumhydrosulfat und Phenolphtaleïn als Indikator Soda in Ggw. von Bicarbonat titrieren. Die Methode läfst sich auch anwenden zur Bestimmung von Silikaten, Boraten, Phosphaten u. überhaupt von Salzen schwacher SS. (Amer. Chem. J. **23**. 471—86. Juni. U. S. Department of Agriculture.) POSNER.

H. Beermann, *Kritische Studien über die neueren quantitativen Bestimmungsmethoden der Borsäure mit Einschlufs der Turmalinanalyse.* Vf. bespricht die neueren Methoden zur quantitativen Bestimmung der B_2O_3, führt dann unter genauer Angabe des Ganges der Untersuchung drei Turmalinanalysen aus, und zwar: 1. Schwarzer Turmalin von Epprechtstein im Fichtelgebirge, D. 3,1241. 2. Rosenroter Turmalin aus Wolkenburg in Sachsen, D. 3,106. 3. Schwarzer Turmalin von der Vitosa bei Sofia. Diese Resultate stimmen mit den sonst am Turmalin erhaltenen. Vf. berechnet die Analysen nach RHEINECK's Methode und erhält folgende befriedigend stimmende Formeln:

1. $68\,Si_6Al_4B_2M_4O_{22} + 41^1/_4\,Si_6Al_4B_2H_4O_{17} + 48\,Si_3Al_4BH_2O_{15}$.
2. $6\,Si_6Al_4B_2M_4O_{22} + 71\,Si_6Al_4B_2H_4O_{17} + 130\,Si_3Al_4BH_2O_{15}$.
3. $65\,Si_6Al_4B_2M_4O_{22} + 71\,Si_6Al_4B_2H_4O_{17} + 22\,Si_3Al\,BH\,O_{14}$.

Für die beiden dunklen Turmaline ist übereinstimmend: Si : Al : B = 2 : 2 : 1, für den roten = 6 : 8 : 3.

	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	MnO	CaO	MgO	FeO	Na_2O	K_2O	SiO_2	H_2O	HF	P_2O_5
1.	36,36	32,29	9,50	—	0,46	2,60	14,32	1,39	0,66	—	1,95	—	0,06
2.	37,99	42,25	10,05	0,34	0,45	0,16	0,15	2,60	0,51	1,30	4,20	0,30	—
3.	36,29	32,18	10,14	1,50	0,42	2,04	13,13	1,41	0,40	0,08	2,40	—	—

(Inaugural-Dissertation, Erlangen 1899. 37 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. **1900**. II. 26. Ref. BAUER.) HAZARD.

R. Rupp, *Notiz zur jodometrischen Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd.* Vf. bemerkt, dafs seine H_2O_2-Bestimmungsmethode (Arch. d. Pharm. **238**. 156; C. **1900**. I. 875) schon früher von THOMS (Arch. d. Pharm. **225**. 341; C. **87**. 699) vorgeschlagen worden ist. (Arch. d. Pharm. **238**. 301. 12/6.) v. SODEN.

Ch. Marie, *Elektrolytische Bestimmung des Bleies im Sulfat u. Chromat. Anwendung auf die Analyse der Bleigläser und der Bleichromate.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 563—64. — C. **1900**. I. 1038.) DÜSTERBEHN.

R. Rupp, *Eine maſsanalytische Bestimmungsmethode des Quecksilberchlorids.* Da bei Gehaltsbestimmungen von gefärbten Sublimatlsgg. und Sublimatpastillen sich die Ggw. der Teerfarbstoffe, namentlich bei der Titration, unliebsam bemerkbar macht, so empfiehlt Vf., das Hg durch metall. Fe niederzuschlagen ($HgCl_2 + Fe = FeCl_2 + Hg$), und das in Lsg. gegangenen Fe weiter nach der Vorschrift des D. A. B. mit Permanganat zu oxydieren und mit KJ und Natriumthiosulfatlsg. zu titrieren. Die Chamäleonlsg. zerstört dabei gleichzeitig der Farbstoff. Um aus 20 g einer 4%ig. $HgCl_2$-Lsg. alles Hg niederzuschlagen, genügt es, die Lsg. mit einer Messerspitze voll Ferr. pulverat. eine Stunde lang unter öfterem Umschwenken stehen zu lassen. (Arch. d. Pharm. **238**. 298—301. 12/6. [30/4.].) v. SODEN.

P. Farup, *Über eine einfache u. genaue Methode zur quantitativen Bestimmung von Quecksilber im Harn.* Der Harn, etwa 1 l, wird mit 3—4 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbade auf 70—80° erwärmt u. 2 Min. mit 6 g Zinkstaub geschüttelt. Nach dem Erkalten wird durch Seidenasbest abgesaugt. Das Filter wird in den Kolben zurückgebracht und durch Salzsäure und chlorsaures Kali gelöst. Aus der

Lsg. wird das Quecksilber durch Zinnchlorür gefällt, auf Goldasbest abgesaugt und gewogen. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **44**. 272—77. Christiania. Pharmakol. Inst. d. Univ.) SIEGFRIED.

L. Maillard, *Kolorimetrische Bestimmung des Vanadiums.* Das Verf. beruht auf der B. von Pervanadinsäure bei der Einw. von H_2O_2 auf eine stark angesäuerte Lsg. eines vanadinsauren Salzes. Es tritt hierbei eine prächtige Rotfärbung auf, die noch in einer Verdünnung von 1 : 84000 sichtbar ist. — In ein graduiertes, sehr enges Probierröhrchen von 25 ccm Inhalt giebt man 10 ccm der zu untersuchenden, neutralen Lsg., setzt je nach dem Vanadingehalt 1—5 ccm HCl und darauf 3—10 ccm Ä. hinzu, der vorher durch Digerieren mit dem gleichen Volum käuflicher, 10%ig. H_2O_2-Lsg. mit H_2O_2 gesättigt worden war. Man verschliefst das Röhrchen und schüttelt um. Die Fl. färbt sich sofort mehr oder weniger intensiv rot, während der Ä. farblos bleibt. Schliefslich setzt man noch so viel W. hinzu, dafs das Volum der wss. Schicht 15 ccm beträgt, und vergleicht die Fl. im DUBOSCQ'schen Kolorimeter mit Typlsgg. Auf 10 ccm einer 1% ig. Natriummetavandatlsg. sind 10 ccm Ä. und 4 ccm HCl nötig, für 10 ccm einer 1‰ig. Vanadatlsg. genügen 2 ccm Ä. und ½—1 ccm HCl. Der Vanadingehalt der zu untersuchenden Fl. mufs durch einen Vorvers. annähernd festgestellt werden. Die Ggw. fremder Salze, wie KCl, NH_4Cl, K_2SO_4, KNO_3, Na_2HPO_4, $CaCl_2$ stört die Rk. nicht. Schwermetallsalze können vorher leicht entfernt werden. — Die Typlösung kann auch ein durch rotes Glas ersetzt werden. Zweckmäfsig wählt man hierzu ein solches, dessen Farbenton mit dem einer 1‰ig. Metavanadatlösung. in ungefähr 15 mm hoher Schicht übereinstimmt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 559—63. 20/6. Nancy. Lab. für biolog. Chem. der med. Fakultät.) DÜSTERBEHN.

Ed. Schär, *Über die Natur der Klunge'schen Aloëreaktionen und die Oxydationswirkungen von Kupferoxydsalzen bei Gegenwart von Cyanverbindungen.* II. Mitteil. In nachstehender Abhandlung werden im Anschlufs an die erste Mitteilung (Arch. d. Pharm. **238**. 42; C. **1900**. I. 630) weitere Erfahrungen über Entstehungsweise und chemisches Verhalten des *Aloinrots*, d. h. des bei 2 der KLUNGE'schen Aloërkk. auftretenden Oxydationsprod. des Barbaloins, in so weit bekannt gegeben, als dasselbe gewisse Analogien mit dem Verhalten des Guajakharzes, bezw. der Guajakonsäure zu Kupferoxydsalzen und anderen oxydierenden Stoffen zeigt. — Bezüglich der Details sei auf das Original verwiesen. (Arch. d. Pharm. **238**. 279—98. 12/6. [6/4.] Strafsburg. Pharm. Univ.-Inst.) V. SODEN.

M. Scholtz, *Zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide mittels titrierter Jodlösung.* Vf. hält seine frühere Kritik der Untersuchungsmethode von KIPPENBERGER (Arch. d. Pharm. **238**. 135; C. **1900**. I. 878) aufrecht. (Arch. d. Pharm. **238**. 301 bis 304. 12/6. [1/5.].) V. SODEN.

E. Pflüger, *Die quantitative Bestimmung des Glykogens nach Külz und Pflüger hat Prof. E. Salkowski in seinem soeben veröffentlichten Lehrbuch der physiologischen u. pathologischen Chemie falsch dargestellt. Eine Verwahrung.* PFLÜGER hat gezeigt, dafs das bei der Methode von KÜLZ in den Eiweifsndd. mitgefällte Glykogen nicht durch Auswaschen mit dem BRÜCKE'schen Reagens zu entfernen ist, sondern, dafs diese Ndd. wieder in Kalilauge zu lösen und wieder zu fällen sind. SALKOWSKI (E. SALKOWSKI, Praktikum der physiologischen u. pathologischen Chemie. 2. Aufl. Berlin **1900**. 295) giebt trotzdem an, dafs ein viermaliges Auswaschen des Eiweifsnd. nach KÜLZ genüge, und bezeichnet die von ihm beschriebene Methode der Glykogenbestimmung als nach KÜLZ und PFLÜGER. Hiergegen legt Vf. Verwahrung ein. (PFLÜGER's Arch. **80**. 527—32. Bonn. Physiol. Lab.) SIEGFRIED.

J. Tröger u. W. Meine, *Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers in diabetischem Harn.* In manchen diabetischen Harnen läfst sich der Zuckergehalt deswegen nicht genau bestimmen, weil das mit FEHLING'scher Lsg. gefällte Kupferoxydul in der Fl. so fein verteilt, bezw. in Lsg. gehalten ist, dafs ein Abfiltrieren unmöglich ist. Fällt man dagegen mit einer FEHLING'schen Lsg., welche anstatt 173 g Seignettesalz 100 g Glycerin im Liter enthält, und schüttelt die 45° heifse Fällung mit Talkum gut durch, so läfst sich das Kupferoxydul gut abfiltrieren. (Arch. der Pharm. **238**. 305—9. 12/6. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. der techn. Hochschule.) v. SODEN.

Neumann-Wender und **Georg Gregor**, *Über eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des ätherischen Öles in Drogen und Gewürzen.* Das birnförmige Gefäfs *A* des zur Bestimmung des äth. Öles benutzten App. (Fig. 19) faſst bis zur oberen Marke des ca. 10 cm langen Halses 100 ccm. Der Hals selbst faſst 2 ccm und ist in 40 Teile von je 0,05 ccm eingeteilt. Der Teil *B* des App. faſst 25, resp. 50 ccm; die Kugel *C* hat den Zweck, das kräftige Durchschütteln der Fll. zu ermöglichen. — Die quantitative Bestimmung des äth. Öles in den Drogen und Gewürzen wird in folgender Weise ausgeführt: 10 *g* (bei ölarmen Drogen 20 g) der grob zerkleinerten Substanz werden im Extraktionsapp. von PŘIBRAM (Z. anal. Ch. **34**. 167; C. **95**. II. 329) zunächst mit 70 ccm 96%ig. A. 6 Stunden lang erhitzt, sodann wird die Extraktlösung in einen 100 ccm-Kolben gebracht, der Rückstand nochmals mit 25 ccm A. weitere 6 Stdn. extrahiert, die zweite Extraktlsg. mit der ersten vereinigt und die Mischung mit A. auf 100 ccm aufgefüllt. 50 ccm (= 5, resp. 10 g Droge) werden darauf mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat klar abläuft (gewöhnlich genügen 95 ccm Destillat, und nur bei sehr ölreichen Drogen ist die doppelte Menge erforderlich); das erhaltene Destillat wird mit W. zu 100 (resp. 200) ccm verdünnt.

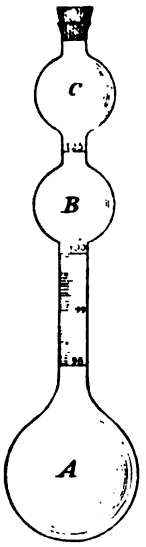


Fig. 19.

Zur Ölbestimmung werden 50 ccm hiervon in den Apparat pipettiert, mit angesäuertem W. bis zur Marke 100 verd. u. durch Einstellen des App. in W. auf 20° gebracht. Man giebt 25, resp. 50 ccm PAe. (D. 0,640—0,670) hinzu, verschliefst den App., schüttelt kräftig ca. 5 Minuten lang und läfst den App. wiederum die Temperatur von 20° annehmen. Sobald sich die Fll. geklärt haben, wird das Volum der zu untersuchenden Fl. sich um die Menge des vom PAe. aufgenommenen äth. Öls vermindert haben (vgl. hierzu HEFELMANN: Pharm. Centr.-H. **37**. 683; C. **96**. II. 932). Man liest an der Skala die Teilstriche ab und berechnet daraus den Ölgehalt. Angefertigt wird der App. von LENOIR & FORSTER, Wien. (Österr. Chemiker-Ztg. **3**. 233—35. 15/5. Czernowitz. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. Partheil u. J. von Velsen, *Die Grundlagen der refraktometrischen Butteruntersuchung.* Die Veröffentlichung der vorliegenden, noch nicht ganz abgeschlossenen Arbeit wurde durch eine Abhandlung von SCHEIJ (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 169; C. **99**. II. 20) über Triacyline veranlafst. — Der Gebrauch des Refraktometers in der Butteranalyse gründet sich auf Unterss. von Butterfett und Kunstbutterfett. Beide Fette sind Gemische von verschiedenen Glyceriden. Um die aus diesen Unterss. empirisch gefundenen Gesetzmäfsigkeiten auf ihre wissenschaftlichen Grundlagen zu

prüfen, war es notwendig, die Brechungsindizes der reinen *Triglyceride*, welch' letztere aus Allyltribromid u. den Silbersalzen der betr. Säuren dargestellt wurden, zu bestimmen. Aus diesem Studium ergab sich die Notwendigkeit der empirisch beobachteten Gesetzmäfsigkeiten in so weit, als mit wachsender Jodzahl auch die Refraktometeranzeigen steigen müssen, während ein Ansteigen der REICHERT-MEISSL'schen Zahl kaum Refraktionsänderungen hervorrufen kann. Ein Parallelismus zwischen der REICHERT-MEISSL'schen Zahl u. dem Temperaturkoeffizienten (welche bei den unters. Triglyceriden nahezu übereinstimmen), konnte nicht festgestellt werden. Gemische von Triglyceriden, welche in dem Verhältnis, wie sie im Butterfett anwesend sein sollen (vgl. BROWNE, Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 807; C. **99**. II. 883), zusammengesetzt worden waren, erstarrten auffälligerweise erheblich höher als Butterfett. Vff. glauben daher, dafs dem Butterfett eine ganz andere Zus. zukommt, wie bis jetzt angenommen wurde.

Experimenteller Teil. *Triacetin*, nach bekanntem Verf. dargestellt und mit Bzl. gereinigt, verbrauchte stets 2—3% KOH zu wenig und war nicht völlig rein zu erhalten. Temperaturkoeffizient = 0,52°, $[n]_D^{15}$ = 1,4328, $[m]_D$ = 81,3. — *Tributyrin*. Darst. analog dem Trilaurin. Temperaturkoeffizient 0,514, $[m]_D$ = 127,2. — *Trilaurin*, $C_{39}H_{74}O_6$. Darst.: 50 g Laurinsäure in 1 l A. gel., werden mit alkoh. KOH in das Kalisalz überführt und mit h. alkoh. Silbernitratlsg. gefällt. Der mit A. gewaschene u. getrocknete Nd. des Silberlaurinats wird dann mit etwas mehr als der berechneten Menge Tribromhydrin gemischt und Xylol hinzugefügt, dafs ein dicker Brei entsteht. Das Ganze wird dann am Rückflufskühler auf 140—150° unter öfterem Umschütteln erwärmt und, nach Abdestillieren der Hauptmenge Xylol, noch auf 180—184° (zusammen 1 Stunde) erhitzt. Das entstandene Trilaurin wird schliefslich mit Ä. extrahiert und aus A. umkrystallisiert. Temperaturkoeffizient = 0,511, $[n]_D^{100}$ = 1,42464, $[m]_D$ = 311,8. — *Tripalmitin*, Darst. wie Trilaurin, $C_{51}H_{98}O_6$. Temperaturkoeffizient = 0,517, $[n]_D^{80}$ = 1,4371, $[m]_D$ = 406,9. — *Tristearin*, Temperaturkoeffizient = 0,5, $[n]_D^{80}$ = 1,4396, $[m]_D$ = 449,1. — *Triolein*, schwierig zu reinigen. Temperaturkoeffizient = 0,548, $[n]_D^{8}$ = 1,46974, $[m]_D$ = 453,6.

Der letzte Teil der Arbeit enthält die Beobachtungen, welche zu den oben erwähnten Schlüssen geführt haben. (Arch. der Pharm. **238**. 261—79. 12/6. [31/3.] Bonn.) V. SODEN.

Technische Chemie.

John G. A. Rhodin, *Einige elektrolytische Prozesse zur Zersetzung von Alkalichloriden*. Vf. bespricht deren Ausbildung und Entw. zu den heute, besonders in England, technisch verwerteten Verff. mit besonderer Berücksichtigung der Quecksilberkathodenprozesse und knüpft daran eine Kritik nach eigenen Erfahrungen. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 417—19. 31/5. [4/5.] Manchester.) RUFF.

G. Giorgis und **U. Alvisi**, *Natürliche und künstliche Puzzolane*. (Fortsetzung und Schlufs von Gaz. chim. ital. **29**. I. 185; **30**. I. 96; C. **99**. II. 490; **1900**. I. 1044.) In den Schlufskapiteln der ausführlichen bibliographischen Arbeit behandeln Vff. die verschiedenen Arbeiten und Theorien über die Erhärtung der hydraulischen Zuschläge und Cemente. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 436—508. 2/6. [19/3.] Rom.) ROTH.

Camille Matignon, *Die Metallurgie auf Grundlage des Aluminiums und die Erzeugung hoher Temperaturen*. Bei der grofsen Verbrennungswärme des Aluminiums ($2\,Al + 3\,O + aq. = Al_2O_3aq. + 393{,}6$ cal.) liefs sich voraussehen, dafs es mit Hilfe desselben möglich sein würde, die meisten Metalle aus ihren Verbb. abzuscheiden. Trotzdem waren bis vor kurzem Versuche in dieser Richtung von keinem technischen

Erfolge gekrönt. Erst GOLDSCHMIDT in Essen gelang es, diese Aufgabe praktisch zu lösen, indem er es verstand, die bei der Reduktionswirkung des Al entbundene Wärme in vorteilhafter Weise für die Rk. wieder auszunutzen und gewissermafsen zu kanalisieren. Erhitzt man in der gewohnten Weise Gemenge von Verbb. anderer Metalle mit Aluminiumpulver oder Spänen auf die zur Rk. erforderliche Temperatur, so wird durch die rapid fortschreitende Rk. in der schon erhitzten Masse eine so riesige Wärmemenge plötzlich entbunden, dafs einerseits Zerstörung des Materials der Tiegel eintritt, und andererseits häufig Explosionen eintreten. GOLDSCHMIDT zeigte, dafs es genügt, in dem kalten Gemisch der betreffenden Metallverbb. mit fein verteiltem Aluminium an einem Punkte die Rk. einzuleiten, um dieselbe durch die Reaktionswärme allmählich durch die ganze Masse sich fortpflanzen zu lassen. Dabei erwärmen die Wände des die Mischung fassenden Tiegels sich erst allmählich mit fortschreitender Rk. und werden daher nur sehr wenig in Mitleidenschaft gezogen. Bei der Reduktion des Eisens:

$$^1/_3 Al_2 + ^1/_3 Fe_2O_3 = ^1/_3 Al_2O_3 + ^1/_3 Fe_2 + 66 \text{ cal.}$$

wird unter der hinter der Wirklichkeit noch zurückbleibenden Voraussetzung, dafs 18 g Al und 53,3 g Fe_2O_3 sich in einer Sekunde umsetzen, in dieser Zeit eine Arbeit von 28116 Kilogrammmeter oder 375 Pferdekräften geleistet. Die dabei entwickelte Wärme ist so hoch, dafs sowohl Thonerde wie Eisen völlig zusammenschmelzen und zwei scharf getrennte Schichten bilden. Die Entzündung geschieht mittels Patronen aus leicht entflammbaren Mischungen, z. B. $2Al_2 + 3BaO_2$, unter Beihilfe eines angezündeten Mg-Drahtes. Die Schnelligkeit der Reduktion hängt natürlicherweise ab von der Feinheit der Mischung und der Höhe der entbundenen Reaktionswärme. Letztere ist für verschiedene Oxydationsstufen desselben Metalls verschieden.

$$MnO_2 + ^2/_3 Al_2 = ^2/_3 Al_2O_3 + Mn + 137 \text{ cal.}$$
$$MnO + ^1/_3 Al_2 = ^1/_3 Al_2O_3 + Mn + 41{,}2 \text{ cal.}$$

Zu beachten ist bei Anstellung von Verss. die Flüchtigkeit der zu reduzierenden Metalle. Bei der Reduktion des Bleies:

$$PbO + ^1/_3 Al_2 = ^1/_3 Al_2O_3 + 80{,}4 \text{ cal.}$$

genügt die Reaktionswärme, um das Blei zu verdampfen, was bei Anwendung erheblicherer Mengen zu Explosionen Veranlassung geben kann. Als Tiegelmaterial eignet sich für die GOLDSCHMIDT'schen Reduktionen am besten reine Magnesia. Silikate müssen vermieden werden, da dieselben durch Al reduziert werden. Obgleich das Al sich sehr leicht mit den meisten Metallen legiert, läfst die Reinheit der nach dem GOLDSCHMIDT'schen Verf. erhaltenen Metalle nichts zu wünschen übrig, wenn man stets das zu reduzierende Oxyd in kleinem Überschufs anwendet. Aus Mischungen verschiedener Oxyde lassen sich leicht Legierungen der betreffenden Metalle herstellen. Eine bedeutende Zukunft dürfte die Herstellung des Chroms mit Hilfe des Aluminiums besitzen, da dasselbe auf diesem Wege leicht völlig kohlefrei erhalten werden kann, was für die Bereitung von Chromstahl von grofser Wichtigkeit ist. Für die Reduktion der Sulfide ist das Al weniger geeignet, da bei seiner Verb. mit S weniger Wärme entwickelt wird, sowohl absolut als im Verhältnis zu den meisten anderen Metallen. Nachstehende Tabelle giebt die Verbindungswärme von einem Atom O und einem Atom S mit der äquivalenten Menge einer Reihe von Metallen in Calorien.

Man kann die Rk. lebhafter gestalten, wenn man statt der Sulfide die Sulfate anwendet, in den meisten Fällen wird sie jedoch dann wieder zu lebhaft und kann zu Explosionen führen. Die Sulfate sind hier sogar gefährlicher als die Nitrate. Die Chloride eignen sich wegen ihrer Flüchtigkeit nicht.

	O	S		O	S		O	S
Mg . . .	145,5	79,4	Mn . . .	90,0	45,6	H . . .	58,1	—
Li . . .	145	—	Zn . . .	84,8	43,0	Sb . . .	55,6	11,5
Ca . . .	145	104,3	P . . .	73,1	—	As . . .	52,1	—
Sr . . .	131,2	99,3	Sn . . .	70,6	—	Pb . . .	50,8	20,3
Al . . .	131,2	42,0	C . . .	68,2	—	Bi . . .	46,4	—
Na . . .	100,9	89,3	Cd . . .	66,3	34,4	Th . . .	42,8	21,7
K . . .	98,2	103,5	Fe . . .	65,9	24,0	Cu . . .	43,8	20,3
Rb . . .	95,5	—	Wo . . .	65,7	—	S . . .	34,6	—
Si . . .	90,9	5,2	Co . . .	64,5	21,9	Hg . . .	21,5	10,6
Bo . . .	90,9	12,6	Ni . . .	61,5	19,5	Ag . . .	7,0	3,0

Bei der Reduktion des Chroms aus seinen Oxyden wird als Nebenprod. geschmolzene Thonerde, Korund, erzeugt. Derselbe, von GOLDSCHMIDT *Corubin* genannt, übertrifft den natürlichen noch an Härte und eignet sich daher vorzüglich als Schleifmaterial, um so mehr, da das Prod. leicht splittert und sich leicht zerkleinern läfst. Durch die Ggw. von Chrom bedingt, finden sich in der Masse eingestreut zahlreiche Krystalle richtiger Rubine, die leider bei ihrer Kleinheit keinen Wert besitzen.

Die Erzeugung hoher Temperaturen ist, wie oben erwähnt, bei dem GOLDSCHMIDT'schen Verf. leicht zu bewerkstelligen. Dasselbe scheint Bedeutung zu gewinnen, um in gewissen Fällen Metallteile aneinander zu schweifsen. (Mon. scient. [4] **14**. I. 353—65. Juni.) MUHLERT.

A. D. Elbers, *Über Herstellung u. Verwendung von schwefelfreier, mineralischer Wolle.* Die Darst. völlig schwefelfreier, mineralischer Wolle gelingt nach dem Amer. Pat. Nr. 623390. Hochofenschlacke wird mit einer geringen Menge von Gips oder einem anderen Sulfat eingeschmolzen; der sich hierbei abspielende, chemische Vorgang ist folgender:

$$3\,CaSO_4 + Ca[Mg, Fe]S = 3\,CaO + Ca[Mg, Fe]O + 4\,SO_2.$$

Die SO_2 wird durch die Gebläseluft entfernt. Es ist ratsam, eine etwas gröfsere Menge Gips zuzusetzen, als der obigen Gleichung entspricht, da dieser dort, wo er mit rotwarmem Brennstoff zusammentrifft, oberflächlich reduziert wird und das entstandene CaS durch überschüssiges Sulfat reoxydiert werden mufs. Durch Zusatz von 9% trocknem Rohgips [$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$] wurde so eine mineralische Wolle erzeugt, die nur noch 0,02% S enthielt. Es wird empfohlen, die Schlackenwolle zu festen, leicht handlichen Brikets zusammenzupressen. (Iron and Coal Trad. Rev.; Stahl u. Eisen **20**. 541—43. 15/5.) DÜSTERBEHN.

R. Meifsner, *Neuere Untersuchungen über das Zähwerden der Weine.* Vf. bestätigt die von WORTMANN gefundene Thatsache, dafs nicht nur Bakterien, sondern auch echte Sprofspilze (Schleimhefen) Most und auch Wein zähe machen können. Letztere haben ein ausgesprochenes O-Bedürfnis, ihre Widerstandsfähigkeit gegen A. ist so, dafs sie noch bei 5% A. im Moste sich vermehren, und dafs erst bei 6% ihr Wachstum abnimmt. Gerbsäure hemmt das Wachstum und die Vermehrungsthätigkeit der Schleimhefen. — Dafs es nicht ohne weiteres gelingt, Most und Wein zähe zu machen, führt Vf. darauf zurück, dafs eine ganze Reihe derjenigen Eigenschaften des Weines, die eine Entw. der Pilze zulassen, noch unbekannt ist. (Ber. über die Verhandl. des 17. D. Weinbau-Kongr. Trier im Sept. 1898. **1899**. 104—13.; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **6**. 344. Referent APPEL-Charlottenb.) PROSKAUER.

O. Kellner, H. Peters, O. Zahn und **A. Strigel**, *Untersuchungen über Rübenmelassen verschiedener Herkunft.* Vff. untersuchten zwölf verschiedene Melassen, von denen vier nach dem Strontianverfahren gewonnen waren. Letztere zeigten im

Durchschnitt folgende Zus.: 24,9% W.; 75,1% Trockensubstanz; 71,1% organ. Substanz; 4,0% Asche; 0,48% Gesamtstickstoff; 56,0% Gesamtzucker als Rohrzucker; 15,1% organischer Nichtzucker; 47,4% Rohrzucker; 11,4% Raffinose u. 68,4% Polarisation, — 4,7% Inversionspolarisation. — Die übrigen 8 Melassen hatten durchschnittlich folgende Zus.: 22,5% W.; 7,1% Asche; 70,4% organische Substanz; 51,7% Gesamtzucker (als Rohrzucker) 0,2% Invertzucker; 50,2% Polarisation; — 14,7% Inversionspolarisation; 1,64% Gesamtstickstoff; 0,12% Eiweifsstickstoff; 1,52% Nichteiweifsstickstoff; 0,75% Protein, durch Tannin fällbar. — Die Melassen weisen eine recht verschiedene Zus. auf, je nachdem dieselben direkt aus den Rübensäften oder bei der Melasseentzuckerung nach dem Strontianverfahren gewonnen werden. Zwar ist der Gehalt der Trockensubstanz an Rohrzucker in beiden Fällen derselbe. Er stellt sich nach der CLERGET'schen, bezw. Raffinoseformel berechnet, im Durchschnitt der beiden Melassesiruppe zufällig auf dieselbe Zahl, nämlich 63,1%. Dagegen sammelt sich bei Anwendung des Strontianverfahrens in den sogenannten „Restmelassen" eine beträchtliche Menge Raffinose an, welche, auf die Trockensubstanz bezogen, durchschnittlich 15,1% betrug. Übereinstimmend ergab ferner die Unters. der vier Proben Restmelasse, dafs dieselben wesentlich ärmer an Mineralsubstanzen, Stickstoff und organ. Nichtzucker ist. Von allen zwölf Proben wurde D. der Trockensubstanz bestimmt, und zwar in 6%ig. Lagg. der Trockensubstanz. Dasselbe schwankte zwischen 1,679 und 1,709%, Mittelwert mithin 1,692%. (Land. Ver.-Stat. **54**. 113—23. Möckern. Kgl. landw. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

Karl Michel, *Studien über den Brauprozefs.* Vf. berichtet über Verss., die behufs Vereinfachung der bisherigen, bayrischen Dreimaischmethode angestellt wurden und den Einfluss klarlegen sollten, welchen eine Herstellung der Maische im Kessel, die dann nach stattgehabter Verzuckerung u. nach Abnahme eines Teils der Lautermaische im Kessel direkt gekocht wurde, hervorrufen würde. Bei den Hauptverss. verfuhr Vf. so, dafs nach stattgefundener Einmaischung eine Temp. von 50°, bei hellem Malz ½ Stunde, bei dunklem 1 Stunde, eingehalten wurde, die dann allmählich bis auf 70° gesteigert wurde. Nach der je nach der Malzsorte in 10 bis 25 Minuten eingetretenen völligen Verzuckerung wurden 30% des Maischgutes als Lautermaische abgelassen und die zurückbleibende Dickmaische ¼—½ Stunde gekocht. Die Abmaischung geschah bei 75—77,5°, alle übrigen Manipulationen wurden in üblicher Weise durchgeführt. Im Vergleich mit dem Verhalten der nach der früheren Maischmethode hergestellten Würzen traten weder beim Abläutern und Kochen der Würze, noch bei der Gärung merkbare Unterschiede auf, u. die Resultate waren in hohem Grade befriedigend. In einer zweiten Versuchsreihe wurde der Einfluss des Lüftens festgestellt. Gelüftet wurde während der Verzuckerung bei 50 u. 70° u. beim Kochen der Maische, sowie beim Kochen der Würze mit Hopfen. Eine Wirkung trat bei 50° nicht ein, bei 70° wurde die Verzuckerung beschleunigt, dagegen trat nach Beginn des Hopfenkochens ein wesentliches Dunkelwerden der Würze ein, was bei Herstellung von hellen Bieren von Nachteil wäre. Andererseits waren die Vergärungen infolge des Lüftens während der Verzuckerung etwas rascher und vollständiger.

Vf. erörtert ferner die wissenschaftlichen Grundlagen dieses Verfahrens. Ein peptonisierendes Enzym ist während des Maischprozesses nicht thätig, es findet nur eine Extraktion der löslichen Eiweifsstoffe statt. Nach LASZYNSKI ist diese von der Extraktionsdauer abhängig, wird aber auch nach noch nicht veröffentlichten Verss. von W. Loś, durch die Maischtemperatur beeinflusst. Nach Loś beginnt von 60° ab eine fortschreitende Ausfällung des koagulierbaren Anteils, von 55° ab eine Erhöhung des Gehalts an Albumosen. Durch Einhaltung der günstigen Temp. von 55° kann man daher den Eiweifs- und Albumosengehalt der Würze regulieren, wenn

auch zu beachten ist, daſs beim Hopfenkochen durch Koagulation und die auch auf Albumosen stattfindende Wirkung der Hopfengerbsäure eine beträchtliche Eiweiſsfällung eintritt. Die Wirkung des Lüftens betrachtet Vf. vorzugsweise als die Folge eines rein mechanischen Mischungsvorgangs, durch den die Maischteile zur innigen Berührung gebracht wurden, hält aber auch eine Wirkung des Sauerstoffs auf die raschere Verzuckerung nicht für ausgeschlossen. (Z. ges. Brauw. **1900**. 358—61. München.) MACH.

Ernst Kramer, *Chemische Untersuchungen der Weinsorten von Krain.* Nach der Verwüstung des gröſsten Teils der Weingärten Krains durch die Reblaus ist in den Weinbauverhältnissen dieses Landes eine wesentliche Besserung eingetreten, da mit Unterstützung des Staates, des Landes und der k. k. Landwirtschaftsgesellschaft viel für die Hebung des Weinbaues und der früher sehr mangelhaft betriebenen Kellerwirtschaft gethan wurde. Da chemische Unterss. über Krainer Weine bisher nicht vorliegen, beabsichtigt Vf., durch eine gröſsere Reihe von Weinunterss. die sog. Grenzwerte der Weine dieses Gebiets festzustellen u. damit ihre Beurteilung zu erleichtern. Vf. eröffnet diese Arbeit, die sich auf mehrere Jahre erstrecken soll, mit einer Anzahl Analysen naturechter Weine aus dem Unterkrainer Bezirk, die teils aus Neuanlagen, teils aus den alten, von der Reblaus verschonten Weingärten stammen. Es wurde bestimmt: spez. Gewicht, Alkohol, Extrakt, freie und flüchtige SS., Zucker, Asche, Phosphorsäure und Glycerin, das Verhältnis von Alkohol zu Glycerin und auſserdem Zustand, Farbe, Geschmack und Geruch geprüft. Die von den Neuanlagen stammenden Weine zeigen durchweg bedeutend bessere Qualität, sind alkoholreicher, säureärmer, haltbarer und feiner im Geruch und Geschmack, so daſs infolge der rationellen Kultur und Kellerwirtschaft in guten Jahrgängen Weine von vorzüglicher Güte zu erwarten sind. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. **3**. 447—55. Laibach. Landw.-chem. Vers.-Stat.) Mach.

Y. Kozai, *Chemische und biologische Untersuchungen über Sakebereitung.* Auf dem Gebiete der Sakeherstellung harren noch viele Fragen ihrer Erledigung. Vor allem sind die Sakehefen in ihren morphologischen sowohl als auch physiologischen Eigenschaften noch fast garnicht untersucht worden; ferner ist das Koji, das Ausgangsmaterial der Sakeherstellung, vom mykologischen Gesichtspunkte aus noch gar nicht berührt worden. Endlich ist die wichtige Frage nach der Einführung reiner Hefen, die, nach den auf verschiedenen anderen Gebieten der Gärungsindustrie gemachten Erfahrungen zu schlieſsen, wahrscheinlich bei der Sakebrauerei die vorteilhafteste Verwendung finden können, ganz auſser Acht gelassen. Vf. hat nach diesen Richtungen hin Unterss. angestellt und teilt die dabei bis jetzt erhaltenen Resultate in der Abhandlung mit. Er bespricht zunächst eingehend die Technik der Sakebereitung, welche in 4 Phasen besteht: 1. die Bereitung des Koji (des Pilzmalzes), 2. die Darst. des Moto (der Hefe), 3. der Hauptprozeſs (die eigentliche Gärung) und 4. das Pressen, Klären und Pasteurisieren.

Die Pilzflora der Kojikörner besteht aus Bakterien, Schimmel und Sproſspilzen. Der Verfasser teilt seine Erfahrungen über die letzten beiden Spezies mit. Das Kojienzym (Aspergillus Oryzae) vermag aus Stärke, Dextrin, Melitriose, Saccharose und Maltose Glucose zu bilden, Inulin und Laktose läſst es dagegen unverändert. A. wirkt schon bei 2% schädlich auf das Kojienzym ein; eine völlige Sistierung der Aktivität des letzteren wurde erst bei einem Gehalte über 28% A. beobachtet. Es unterliegt daher wohl keinem Zweifel, daſs das Kojienzym während des ganzen Prozesses der Sakebereitung thätig bleibt, denn der Alkoholgehalt der Sake beträgt nie über 18%. — In vielen Kojiproben fand Vf. einen weiſsen Schimmelpilz, der in mancher Hinsicht an den von LINDNER beschriebenen Pilz Sachisia suaveolens erinnerte und in seinem Wachstum auf Hefewasser- oder Würzegelatine dem Oidium

lactis glich. Der Pilz vergärt Saccharose, Raffinose, Dextrose, Fruktose und Maltose, aber nicht Trehalose, Rhamnose, Laktose und Melisitose; seine Gärkraft ist überhaupt nur eine geringe. — Im Koji waren ferner Penicillium glaucum und Mucor stolonifer aufzufinden.

Von Sproſspilzen beschreibt Vf. die *Sakehefe*. Dieselbe vergärt Saccharose, Maltose, d-Mannose, d-Fruktose, Glucose und Methylglucosid sehr leicht, Trehalose und d-Galaktose schwieriger, nicht Laktose und Rhamnose. Melitriose wird in Melibiose und Fruktose gespalten, wogegen sie Melibiose nicht hydrolisiert. Eine Temperatur von 60° tötet die Hefe in 5 Minuten; letztere ist gegen das Eintrocknen sehr widerstandsfähig. — Von den zwei im Koji regelmäſsig nachgewiesenen Kahmhefen gehört die eine zur Anomalusgruppe, die andere, nicht sporenbildende, erzeugt in Würze auch Fruchtäther. Ferner wurde eine Torula- und eine rote Hefe im Koji beobachtet.

Verfasser führt schlieſslich Versuche an, die die Anwendung reiner Hefe bei der Sakedarstellung untersuchten. Die Verss. fielen zufriedenstellend aus. Es empfiehlt sich, bei der Verwendung rein gezüchteter Sakehefen in der Praxis zunächst aus dem Moto die vorwaltende Heferasse durch Reinkultur zu gewinnen und diese zu benutzen. Von groſser Wichtigkeit bei der Sakebereitung ist das Pasteurisieren, welches heute noch unvollkommen ausgeführt wird. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6**. 385—405. 8/6. [März 1899.].) PROSKAUER.

Sigmund Stranaky und **Alexander Gurwitsch**, *Das Ragosin-Destillationsverfahren*. (Fortsetzung von Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **7**. 68; C. **1900**. I. 1048.) Nachdem Vff. die theoretischen Anschauungen und Gesichtspunkte RAGOSIN's dargelegt, berichten sie über die bisherigen praktischen Erfolge des RAGOSIN'schen Verfahrens, das auch von ihnen selbst im Verein mit RAGOSIN geprüft wurde. Zum Verständnis der Wirkung des von RAGOSIN anstatt des Wasserdampfs benutzten Benzins weisen Vff. zunächst unter Beibringung von Beispielen auf Grund theoretischer Erörterungen nach, daſs der Wasserdampf als Destillationsagens die Siedetemperatur der zu destillierenden Fl. auf eine Temperatur herabsetzt, die dem Kp. derselben bei einem sehr geringen Druck, der vom Vakuum nicht mehr weit entfernt ist, entspricht. So ist es möglich, Fll., die unter normalem Druck ohne Zers. nicht destillierbar sind, unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur zu destillieren. Dazu kommt noch die mechanische Wirkung des Wasserdampfs, der beim Einströmen in die Fl. dieselbe in heftiger Bewegung erhält und so verhütet, daſs an der Peripherie der Blase einzelne Teile der Fl. einer partiellen Überhitzung ausgesetzt werden. Ferner wirkt der Wasserdampf auch als Zugkraft für die trägen Dämpfe, in einzelnen Fällen, aber wohl kaum im vorliegenden Falle bei den Mineralöldämpfen, scheint der Wasserdampf die Molekūle der von ihm mitgezogenen Dämpfe einzuhüllen, sie vor der Berührung mit den heiſsen Blasenwänden zu schützen und so ihre Zers. zu verhindern. — Die folgende Tabelle enthält die von den Vff. für *Ölsäure*, *Glycerin*, *Stearin-* und *Palmitinsäure* angegebenen Siedepunkte unter verschiedenen Drucken:

Substanz	Normaler Druck	Dest. mit überhitztem Wasserdampf	Quecksilberdruck
Ölsäure	—	Kp. 250°	100 mm 285—286° C., 30 mm 249,5°
Glycerin	Kp. 290°	Kp. 190°	50 mm 210° C., 12 mm 179,5°
Palmitinsäure . .	Kp. 350°	—	100 mm 271,1° C.
Stearinsäure . . .	Kp. 360°	—	100 mm 291° C.
Gemisch von Palmitin- u. Stearinsäure	—	Kp. 270—280°	—

(Schluſs folgt.) (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **7**. 89—94. Mai.) ROTH.

Sigmund Stransky und Alexander Gurwitsch, *Das Ragosin-Destillationsverfahren.* (Schluſs von Seite 221.) Die Dest. mit überhitztem Wasserdampf gestattet, besonders bei gleichzeitiger Anwendung des Vakuums, eine nahezu zersetzungsfreie Dest. selbst sehr schwerer Erdöle, und gelingt die Trennung der Destillate vom mitkondensierten W. ohne besondere Schwierigkeiten. Während aber das Gesetz, daſs die Spannung gemischter Dämpfe gleich ist der Summe der Spannungen der einzelnen Komponenten, bei der Dest. von Erdölen mit Wasserdampf volle Geltung hat, weil W. und Öl sich im flüssigen Zustand miteinander nicht mischen, muſs ein Gemisch von Benzin- und Öldämpfen eine viel geringere Tension besitzen als das Gemisch von Öl- und Wasserdämpfen. Bei Anwendung von Bzn. als Destillationsagens dürfte daher im besten Falle nur das gleiche Resultat wie mit Wasserdampf erzielt werden können. Bei Einleitung sehr groſser Benzinmengen kann man lichtere und geruchfreiere Destillate als mit Wasserdampf erhalten, und kann man auch mit Bzn. die Dest. weiter treiben als mit W., jedoch werden diese geringen Vorteile durch den Nachteil der Benzinhaltigkeit der Destillate aufgehoben. Eine gleichzeitige Anwendung von Vakuum bei der Benzindest. ist wegen der ungeheuren, unvermeidlichen Benzinverluste ausgeschlossen. Vielleicht aber — die bisherigen Vers. der Vff. sprechen dafür — ist die gleichzeitige Einleitung von Wasser- und Benzindämpfen in das zu destillierende Erdöl von Vorteil, besonders bei der Dest. sehr schwerer Substanzen. — Die Verwendbarkeit des RAGOSIN'schen App. zur bloſsen kontinuierlichen Dest. ist wesentlich eingeschränkt und nur dann vorteilhaft, wenn es sich um Destillate handelt, die nach der ersten Dest. ohnehin der Redestillation bedürfen, wo also eine Fraktionierung der ersten Destillate als überflüssig erscheint. Vff. berichten noch über eigene Vers. mit galizischen und rumänischen Ölen, betreffend das gewöhnliche Crackverf., aus denen hervorgeht, daſs, wenn man Dämpfe cracken will, man eine Temperatur über Rotglut und unter Weiſsglut einhalten und dafür sorgen muſs, daſs jedes einzelne Dampfpartikelchen eine nicht zu kurze Zeit mit den auf die Zersetzungstemperatur erhitzten Flächen in Berührung bleibt. Daſs der RAGOSIN'sche App. diesen Bedingungen nicht entsprechen kann, fanden Vff. bei ihren Vers. bestätigt, im Gegensatz zu den Angaben von BASKAKOFF. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 7. 109—13. Juni.) ROTH.

Hugo Ditz, *Über Ölsäuren purum und purissimum (frei von Linolsäure) des Handels.* Bereits früher bei der Ausarbeitung einer Methode zur Analyse von Lysol (s. DITZ und CLAUSER, Chem.-*Ztg.* **22**. 732; C. **98**. II. 831) machte Vf. die Beobachtung, daſs die Ölsäuren purum und purissimum des Handels beim mehrstündigen Trocknen bei 100° ca. 3½% an Gewicht verloren, und daſs sie ferner in alkoh. Lg. bei der Neutralisation mit Alkali sich trübten. Ähnliche Erscheinungen bemerkten VON SENKOWSKI (*Ztschr.* physiol. Ch. **25**. 434; C. **98**. II. 704) und FAHRION (Chem.-*Ztg.* **23**. 770; C. **99**. II. 1070). Erneute ausgedehnte Unterss. des Vf.'s mit den verschiedensten frischen wie abgelagerten Ölsäurenproben bestätigten die früheren Beobachtungen. Selbst eine ganz frisch hergestellte Ölsäure purissimum (linolsäurefrei) trübte sich bei der Neutralisation mit Alkali, gab ferner eine zu niedrige Säure-, Verseifungs-, Jodzahl, keine Ätherzahl und enthielt 8,74% Unverseifbares. Letzteres stellt ein völlig klares, dünnflüssiges, gelbes *Öl* dar, das die Jodzahl 63,6 zeigt, mehr Kohlenstoff und weniger Sauerstoff als die Ölsäure enthält und verschieden ist von dem Unverseiften, das FAHRION (l. c.) untersucht hat. Aus der Elementaranalyse folgert Vf., daſs das Unverseifbare aus KW-stoffen besteht, denen geringe Mengen eines sauerstoffhaltigen Körpers (Laktons) beigemischt sind. Höchst wahrscheinlich ist dieses Unverseifbare ursprünglich in den betreffenden Ölsäuren enthalten, resp. bei ihrer Darst. mitgebildet worden, nicht aber erst beim Lagern der Ölsäure durch Umwandlung derselben entstanden. (Chem.-*Ztg.* **24**. 462—64. 30/5. Chem.-technolog. Lab. d. Techn. Hochschule Brünn.) ROTH.

R. A. Wischin, *Verwertung der Abfallprodukte in der Mineralölindustrie.* Vf. bespricht die bisher zur Verwertung der Abfallprodd. der Petroleumindustrie ausgearbeiteten Verff. Sie erstrecken sich auf Regenerierung der S., der Laugen, Gewinnung der im Säureteer enthaltenen basischen Stoffe, schliefslich der Naphtensäuren aus den Abfalllaugen. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 507—11. 22/5.) Woy.

E. Valenta, *Zur Prüfung von Druckfarben auf Lichtechtheit.* Die zu prüfende Pigmentfarbe wird mit dem vierten Teil bis zur Hälfte ihres Gewichtes reinen Leinölfirnisses verrieben und mit dieser Druckfarbe, sowie mit der in gleicher Weise verriebenen Vergleichsfarbe holzstofffreies Hadernpapier bedruckt. Die bedruckten Flächen werden zum Teil mit schwarzem Papier bedeckt u. gleichzeitig dem diffusen Tageslicht so lange ausgesetzt, bis der Vergleichsfarbstoff zum gröfsten Teil ausgebleicht ist. Sollte sich der zu prüfende Farbstoff während dieser Zeit noch nicht verändert haben, so mufs ein frisches Blatt des Vergleichsfarbstoffes dem Licht ausgesetzt und dieses Verf. ev. wiederholt werden, bis auch der zu prüfende Farbstoff entsprechend gebleicht ist. — Die Bestimmung der Farbstoffmenge, welche von der auf der bedruckten, dem Licht ausgesetzten Fläche vorhandenen Menge durch das Licht zerstört wurde, geschieht auf kolorimetrischem Wege, und zwar benutzte Vf. hierzu einen von Schmied u. Haensch, Berlin, gelieferten Stammer'schen Kolorimeter.

Man bringt zunächst auf die matte Porzellanplatte, welche bei diesem App. als Reflektor dient, ein Kartonröhrchen, in welchem sich zwei gleichgrofse Streifen Papier neben einander so befestigen lassen, dafs das von jedem derselben reflektierte Licht in das entsprechende Rohr des App. geworfen wird. Man schiebt in jene Hälfte des Röhrchens, welche sich unter dem mit Luft gefüllten Beobachtungsrohr befindet, den bedruckten, vom Licht nicht getroffenen Teil des Probestreifens und in die andere Hälfte des Röhrchens, welche unter dem Flüssigkeitsrohr des App. sich befindet, ein Stück unbedrucktes Papier ein. In das eben erwähnte Flüssigkeitsrohr des App. füllt man eine aus einem geeigneten Teerfarbstoff bereitete Farbstofflösung, deren Farbe jener des mit Farbstoff bedruckten Probestreifens entspricht und die so verd. sein soll, dafs erst bei einer 50—80 mm hohen Schicht Farbengleichheit erreicht wird. Man stellt darauf die Flüssigkeitsschicht durch Heben der Röhre so ein, dafs beide Hälften des Bildfeldes im Okular gleich stark gefärbt sind, liest ab, bringt an Stelle des bedruckten, unveränderten Teiles jenen, der dem Licht ausgesetzt war, stellt von neuem ein und liest wiederum ab. Bezeichnet man die beiden Ablesungen mit A u. B, so ergiebt sich die Menge des durch das Licht zerstörten Farbstoffes, in % des ursprünglich auf der in Betracht kommenden Fläche vorhandenen Farbstoffes ausgedrückt, aus der Gleichung:

$$x = \frac{[A-B] \cdot 100}{A}.$$

Soll ein Farbstoff von grofser Lichtechtheit, der bei der Belichtung n % verloren hat, mit einem solchen von geringer Lichtechtheit, von dem 2, 3 und mehr Streifen des bedruckten Papiers nach einander dem Licht ausgesetzt werden mufsten, und der hierbei $p + q + r$% Farbstoff eingebüfst hatte, verglichen werden, so ergiebt sich das Verhältnis der Lichtechtheit beider Farben aus folgender Gleichung:

$$\frac{L}{L_1} = \frac{p + q + r}{n}.$$

(Österr. Chemiker-Ztg. **3**. 265—67. 1/6.) Düsterbehn.

R. C. Schüpphaus, *Verfahren zur Sensibilisierung von Papier.* Zu der früheren Arbeit (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 16; C. **1900**. I. 634) wird mitgeteilt, dafs das dort beschriebene Phosphatpapier jetzt technisch hergestellt werden kann u. binnen kurzem

auf dem Markt erscheinen wird. Das Papier läfst sich bei elektrischem Licht bedrucken und in wenigen Minuten fixieren u. fertig stellen. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 315. April. [23/3.] New-York.) RUFF.

E. Valenta, *Über die Herstellung von Photographien auf Holz für die Zwecke der Xylographie.* Um das Auftragen einer schwarzen Lackschicht als Unterlage für das Kollodionhäutchen zu umgehen, färbt Vf. die Oberfläche des Holzstocks mit Anilinschwarz (Anilinsulfat u. Kaliumdichromat) u. überzieht sie dann mit Gummilsg. oder Schellackboraxfirnis. Die Herstellung des Bildkollodionhäutchens erfolgt in der Kamera mittels des nassen Kollodionverf. auf gut gereinigten und dann mit einer Benzinwachslsg. abgeriebenen Glasplatten. (Phot. Corr. **1900**. Sep. v. Vf. [3/4.] Wien.) RUFF.

E. Valenta, *Über Silberphosphatkollodionpapier, ein neues Kopierpapier.* Da Vf. die nach J. MEYER (SCHÜPPHAUS, C. **1900**. I. 634) hergestellten Papiere ziemlich unempfindlich fand, modifizierte er die Verwendung des *Silberphosphats* in der Art, dafs er dieses an Stelle des Silberchlorids direkt in den Emulsionskopierprozefs einführt u. wie folgt verfährt: 1500 ccm 4%ig. Kollodion werden mit 250—300 ccm Ä. versetzt, u. zu dieser Lsg. fügt man 20—25 g 40%ige Phosphorsäure, sowie eine Lsg. von 50—60 g Citronensäure in 100 ccm absolutem A. Dann werden 70—75 g Silbernitrat in 75—80 ccm W. gel. u. zu dieser Lsg. 150 ccm A. gegeben. Diese Silberlsg. wird bei gelbem Licht in kleinen Portionen dem Kollodion zugesetzt u. dazwischen die Flasche kräftig geschüttelt. Es bildet sich eine gelbe Emulsion von Silberphosphat und Silbercitrat, welche, um die freiwerdende Salpetersäure unschädlich zu machen, portionsweise mit 4—8 g feinst gepulvertem Lithiumkarbonat versetzt u. geschüttelt wird, bis keine CO_2 mehr entweicht, und endlich durch Zusatz von 20 ccm einer Lsg. aus gleichen Teilen Glycerin und A. und Filtrieren durch Baumwolle fertig gestellt wird. — Das Giefsen der Papiere mit dieser Emulsion, ebenso wie das Tonen, Fixieren und Waschen derselben geht ebenso leicht wie bei den Celloidinpapieren; doch läfst sich ein schönes Braun statt durch Tonen im Goldbad auch durch Einlegen in Citronen- oder Weinsäure erzielen. Die Papiere sind durch sehr hohe Empfindlichkeit und kräftige Tonung ausgezeichnet. (Phot. Corr. **1900**. Sep. v. Vf. [3/4.] Wien.) RUFF.

Namias, *Die Goldtonbäder.* Die Abhandlung enthält eine Zusammenstellung der gebräuchlichen Goldtonbäder, sowie eigene Beobachtungen und Erfahrungen des Vf.'s an solchen. Vf. unterscheidet folgende vier Hauptgruppen derselben: 1. saure, 2. neutrale, 3. alkalische, 4. reduzierende Stoffe enthaltende Tonbäder. (Il progr. fot. **7**. 144; Arch. Phot. **2**. 138—41. Juni.) SOMMERFELDT.

A. A. Shukoff und **M. S. Pantjuchoff**, *Über Paraffin in russischer Naphta.* Zur Bestimmung des Paraffingehaltes wurden 100 g der betreffenden Naphta in einer schwerschmelzbaren Retorte destilliert. In dem bis zu 300° übergehenden Öle sind nur Spuren von Paraffin enthalten, in dem höher sd. Anteil wurde das Paraffin nach der etwas modifizierten Methode von ZALOZIECKI bestimmt. Die von letzterem angegebenen Verhältnisse von Äthyl- zu Amylalkohol veränderten Vff. je nach der zu untersuchenden Naphta, um möglichst immer dasselbe Endprod., ein weifses, hartes Paraffin, E. 54° (nach der Sächsischen Methode), zu erhalten und zu vergleichbaren Resultaten zu gelangen. Durch dieses Anpassungsvermögen zeichnet sich das ZALOZIECKI'sche Verf. aus vor der HOLDE'schen Methode, die sich wieder in anderen Fällen, wie z. B. bei der Paraffinbestimmung in raffinierten viskosen Maschinenölen, vorzüglich bewährt. Aus der folgenden Tabelle ergiebt sich, dafs die russische Naphta thatsächlich Paraffin enthält und bei einigen Naphtasorten sogar eine industrielle Gewinnung des Paraffins in Aussicht genommen werden könnte:

Paraffingehalt russischer Naphta und russischer Maschinenöle.

	D^{15}.	Prozente Paraffin	Schmelztemperatur	Verhältnis v. Amylalkohol zu Äthylalkohol auf 5 g Öl nach der Methode von ZALOZIECKI
Naphta:				
a. Kaukasus.				
Grosny	0,8800 1,8980	0,20 0,22 0,24	— 56° 58°	
Balachany	0,8641 0,8652	0,55 0,54 0,55	53—54° —	
Romany	0,8673	0,55 0,52 0,56	54—56°	25 : 12,5
Sabuntschy	0,8650	0,53	54°	
Bibi-Eibat	0,8790 0,8771	0,75 0,76 0,75	55° — 53°	
Puta	0,8799	0,61	58°	30 : 10
b. Transkaspisches Gebiet:				
Bala-Ischem (?)	0,9311 0,9046	0,99 1,30	54° 54°	25 : 12,5
Insel Tscheleken	0,8504 0,8794	3,52 5,80	55° 56°	
				Flammpunkt
Maschinenöl, E. —15°	0,9078	0,29	53—57°	213°
„ E. —14°	0,9050	0,35	53—57°	—
„ E. —15°	0,9085	0,27	hart	208°
„ E. —15°	—	0,34		—
„ E. —15°	0,9062	0,39		—
„ E. —14°	—	0,43		205°
Cylinderöl, E. ±0°	—	1,52	50°	—
„ E. ±0°	—	1,30	53°	—

Paraffinbestimmung nach HOLDE

(Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **7**. 94—97. Mai. [Januar.] St. Petersburg.) ROTH.

Johann Bapt. Höhn, *Die Herstellung von Kautschuksurrogaten aus Ölen.* Unter den Kautschukersatzmitteln nehmen die aus Ölen fabrizierten sogenannten *Factice* eine hervorragende Rolle ein. Dieselben werden hauptsächlich aus Rüböl, ferner aus Ricinusöl, Erdnufsöl, Cottonöl (?), aber kaum aus Leinöl, neuerdings auch aus Fischthran, unter Zusatz geringer Mengen von hellen Mineralölen, Vaseline, Paraffin, Kerosin, Harzöl, Teeröl und Asphalt gewonnen. Man unterscheidet weifse und braune Factice. Die ersteren werden fast ausnahmslos aus Rüböl mittels Chlorschwefel gewonnen, und eignet sich dazu vornehmlich das entharzte und entsäuerte Kohlsaatöl, das huile blanche der Franzosen, das unter mäfsigem, aber beständigem Umrühren mit etwa 17% reinem, unzersetztem Chlorwefel versetzt und sofort nach dem Ersarren zerkleinert wird. Die verschiedenen Sorten von braunen Facticen werden sämtlich durch Erhitzen der betreffenden Öle mit Schwefel in Form von Schwefelblumen hergestellt. Zur Bereitung der gewöhnlichen braunen Factice dient

das rohe Rüböl, das zunächst bei 130—140° (etwa 5—6 Tage) oxydiert und dann mit etwa 20% Schwefel bei etwa 160° erhitzt wird. Zur Herstellung der besseren Sorten, der sogenannten schwimmenden braunen Factice, D. <1, unter denen die mit „Para français" bezeichnete Sorte die beste ist, wird besonders Ricinusöl verwandt. Letzteres wird etwa 14 Tage hindurch abgeblasen, vorteilhaft mit einer Mischung von hellem Mineralöl mit Paraffin im Verhältnis von 5 : 1 versetzt und dann in geeigneter Weise mit Schwefel behandelt. Anstatt von Paraffin (oder Ceresin) kann man auch wasserfreie Vaseline, bezw. ein Gemisch von 4 Tln. Asphalt mit 1 Tl. Harzöl oder Teeröl verwenden. — Zum Schluſs hebt Vf. noch hervor, daſs auf diesem Gebiete der Industrie wohl noch viel an Verbesserungen und Vervollkommnungen zu leisten wäre. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **7**. 113—17. Juni.)

ROTH.

Carl Hassack, *Beiträge zur Kenntnis der künstlichen Seiden.* (Vgl. C. **1900**. I. 1312). Der zweite Abschnitt der Abhandlung betrifft das Verhalten der künstlichen, sowie der natürlichen Seiden im polarisierten Licht. Im dritten Abschnitt berichtet Vf. über die Ergebnisse seiner Unterss. in bezug auf die mikrochemische Unterscheidung der Kunstseiden von der natürlichen Seide. In Frage kommt hier die Quellbarkeit, ferner das Verhalten der Seiden gegen konz. H_2SO_4, konz. HCl, Essigsäure, halbgesättigte Chromsäurelsg., 40 %ig. Kalilauge, Kupferoxydammoniak [SCHWEIZER'sches Reagens], alkal. Kupferglycerinlsg., Jod, Jodlsg. und verd. H_2SO_4 [v. HÖHNEL's Papierreagens], Chlorzinkjod, schlieſslich die Brennbarkeit. Der vierte Abschnitt enthält die Unterss. über den Feuchtigkeitsgehalt u. die Hygroskopizität der Seiden, und der fünfte Abschnitt Angaben über die D. (Schluſs folgt). (Österr. Chemiker-Ztg. **3**. 267—69. 1/6.) DÜSTERBEHN.

Fr. Frank, *Benzin u. Benzol.* Bezugnehmend auf den Aufsatz von BORNEMANN: „Die Entwickelung der Fettindustrie im XIX. Jahrhundert" (Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. **7**. 21. 41. 65; C. **1900**. I. 634. 789. 1047) weist Vf. daraufhin, daſs für Extraktionszwecke ein sehr reines und eng sd. Bzl. statt Bzn. in der Knochen- und Wollfettfabrikation Verwendung findet und vielleicht auch weitere Verbreitung verdient. (Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. **7**. 97. Mai.) ROTH.

H. C. Aspinwall, *Rauchloses Pulver.* Vf. giebt einen Überblick über die chemische u. technische Entw. der Fabrikation des rauchlosen Pulvers, bei welchem er drei Hauptklassen unterscheidet, je nachdem Nitrocellulose allein oder mit Nitroglycerin oder eines dieser beiden mit Pikrinsäure zusammen den grundlegenden Bestandteil bildet. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 315—20. April. [23/3.] New-York.) RUFF.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Metalle. **Alfred Coehn**, Göttingen, und **Ernst Salomon**, Berlin, *Verfahren zur Trennung von Kobalt und Nickel.* Das Verf. beruht darauf, daſs bei Zusatz eines Persulfats, z. B. Ammoniumpersulfat, zu dem Gemisch von Kobalt- u. Nickellösungen nur Kobalt ausfällt. (Patentbl. **21**. 769. DRP. 110 615. 2/5. 99.; Zus.-Pat. zu 102 370. 4/3. 98.; vgl. C. **99**. II. 80.)

Metallverbindungen. **Otto Meurer**, Köln a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Eisenoxydsulfat aus Schwefelkies.* Das Verf. zur Herstellung von Eisenoxydsulfat aus Schwefelkies besteht darin, daſs man das Erz unter Luftabschluſs mit Polysulfiden der Alkalien derartig erhitzt, daſs aus dem Eisenbisulfid des Schwefelkieses

Eisenmonosulfid entsteht, welches dann an der Luft der Selbstoxydation unterworfen wird, worauf das gebildete Eisenoxydsulfat mit W. in bekannter Weise ausgezogen werden kann. Von dem analogen Verf. gemäfs Patent 20 593 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 580) unterscheidet sich das vorliegende Verfahren dadurch, dafs nicht wie dort sulfatisierend geröstet wird, welche Methode Übelstände bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes zur Folge hat. (Patentbl. **21**. 759. DRP. 110 681. 10/5. 98.)

Metalloide. **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.* Die Änderung gegenüber dem Hauptpatent besteht darin, dafs den SO_3haltigen Gasen, sobald sie den Kontaktraum verlassen haben, Wasserdampf im erhitzten Zustande eingeblasen wird. Hierdurch läfst sich die Temperatur des Gasgemisches steigern; andererseits erhält das Gasgemisch durch den Dampf eine sehr hohe Wärmekapazität, und zwar, worauf es besonders ankommt, auch für ein beträchtliches Temperaturintervall, das oberhalb des Kondensationspunktes der Schwefelsäure liegt. Bei einer nicht genau bekannten, jedoch erheblich über diesem Kondensationspunkte liegenden Temperatur beginnt nämlich die Vereinigung von SO_3 und H_2O, welch letztere Stoffe bei hoher Temperatur völlig unverbunden nebeneinander bestehen können. Die bei der Verb. von SO_3 und H_2O frei werdende Wärme wirkt der Abkühlung entgegen. Die Temperatur des heifsen, aus dem Kontaktraum kommenden, SO_3 haltenden Gasstromes wird demnach bei Ggw. von Wasserdampf nicht annähernd so tief erniedrigt werden bei gleicher Wärmeabgabe an den zuströmenden Gasstrom, als ohne Zugabe von Dampf. Denn in dem Mafse, in dem seine Wärmeabgabe stattfindet, erfolgt auch der Zusammentritt von SO_3 und H_2O zu dampfförmiger H_2SO_4, und die dabei auftretende Wärme verhindert den schnellen Temperaturfall. (Patentbl. **21**. 567. DRP. 109 483. 17/5. 98.; Zus.-Pat. zu 105 876. 6/1. 98.; vgl. C. **1900**. I. 445.)

Amédée Sébillot, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäuren.* Das Verf. bezweckt die Darst. konz. Schwefelsäure ohne Bleikammern und Salpetersäure und ohne Kontaktkörper. Es gelingt dies dadurch, dafs die aus irgend einem Röstofen erzeugte schweflige S. im passenden Verhältnisse zur B. von Schwefelsäure mit Wasserdampf und Luft innigst vermischt durch einen Schachtofen geleitet wird. Dieser Schacht wird durch durchlochte Platten aus Thon in mehrere Teile zerlegt. Die Platten tragen eine Koksschicht. Die einzelnen Kammern, die die Gase nacheinander durchströmen müssen, enthalten Zuführungen von Luft und Wasserdampf, um immer das günstigste Verhältnis der Bestandteile zu einander herzustellen. Sehr wesentlich ist ferner die genaue Regulierung der Temperatur im Ofen, da die Schwefelsäure sich bei einer bestimmten Temperatur bei beginnender Rotglut) zersetzt, und andererseits die B. bei zu niedriger Temperatur sich sehr langsam vollzieht. Nur durch genaue Innehaltung der richtigen Mischungsverhältnisse und der günstigen Temperatur ist eine konz. S. zu erhalten. (Patentbl. **21**. 627. DRP. 109 484. 27/7. 98.)

Harkort'sche Bergwerke und Chemische Fabriken, Schwelm und Harkorten, Gotha, *Verfahren zur Gewinnung reiner, insbesondere arsenfreier Salzsäure.* Während es nicht möglich ist, arsenfreie und weiterhin chemisch reine Salzsäure durch Fällung des Arsens mittels Zinnchlorürs in der rohen S. und darauffolgende Dest. der letzteren zu erhalten, gelingt dies leicht, wenn man Salzsäuregas mit Lagg. von Zinnoxydulverbindungen, am besten mit einer Zinnchlorürlösung in Berührung bringt; sei es, indem man das Gas durch die in einem geeigneten Behälter befindliche Zinnlösung leitet, sei es, indem man es in Waschtürme oder Waschgefäfse leitet, die mit der Lag. berieselt werden. In kurzer Zeit tritt Sättigung der Zinnlösung mit Chlorwasserstoff ein, so dafs weiterhin Salzsäuregas von der Waschflüssigkeit nicht mehr aufgenommen wird. Durch diese einfache Waschung der gasförmigen Salzsäure mit Zinnchlorürlösung gelingt es, arsenfreie, und bei Anwendung geeigneter Rohmaterialien, auch chemisch reine Salzsäure zu erhalten, während mit dem *Bettendorf'schen* Verf. (Dingl. Pol. J. **194**, 253, Fällung des As in der auf D. 1,183—1,113 gebrachten S. mittels Zinnchlorürs und Dest. der S.) die S. stets zinnhaltig ist, indem das bei der Fällung des As mittels Zinnchlorürs entstehende Zinnchlorid in das Destillat übergeht. (Patentbl. **21**. 514. DRP. 109 488. 3/9. 99.)

Hermann Langbein, Leipzig-Connewitz, *Verfahren zur Gewinnung von reinem Graphit durch stufenweise Behandlung von rohem Graphit mit Schwefelsäure und*

Alkalien. Roher Graphit wird folgeweise mit Schwefelsäure und Alkalilauge, am besten unter Druck, behandelt. Die Schwefelsäure zers. die Silikate unter B. uni. Sulfate, während die darauf folgende Behandlung mit Natronlauge (am besten durch Erhitzen im Autoklaven unter Druck) die bereits ll. gemachte Kieselsäure und andere Verunreinigungen löst. (Patentbl. **21**. 514. DRP. 109533. 10/12. 98.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines neuen Oxydationsmittels aus Persulfosäure.* Das neue Oxydationsmittel, das durch die Eigenschaft charakterisiert ist, Anilin in neutraler Lsg. direkt zu Nitrosobenzol zu oxydieren, wird dem Hauptpatent gemäfs durch Behandeln von Persulfaten mit kalten und starken Mineralsäuren dargestellt. Nach dem Zusatz unterwirft man an Stelle der Persulfate die durch Elektrolyse der Schwefelsäure entstehende freie Persulfosäure der Einw. von Schwefelsäure. Am einfachsten kann man dies bewirken, indem man das bei der Elektrolyse entstandene Gemisch von freier Sulfosäure und überschüssiger Schwefelsäure in der Kälte stehen läfst, bis eine neutralisierte und mit Anilin versetzte Probe die Abwesenheit von unveränderter Persulfosäure durch Ausbleiben einer braunen Färbung, bezw. Fällung anzeigt. (Patentbl. **21**. 665. DRP. 110249 16/8. 98.; Zus.-Pat. zu 105857. 2/6. 98.; vgl. C. **1900**. I. 445.)

Gustav Glock, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure unter Vermeidung der Bildung von Bisulfat.* Verss. ergaben, dafs sich bei der Einw. von Schwefelsäure auf Salpeter verschiedene saure Sulfate von verschiedener Schmelztemperatur bilden, die erst bei ihrer Schmelztemperatur unter B. neutralen Sulfats auf Salpeter einwirken. Läfst man daher Schwefelsäure bei letzterer Temperatur auf Salpeter wirken, so wird die B. der sauren Sulfate unmöglich, und man erhält neben Salpetersäure nur neutrales Natriumsulfat. Man erhitzt demgemäfs den Salpeter auf mindestens 120°, läfst dann die äquivalente Menge Schwefelsäure, die auch auf ca. 130° erhitzt ist, allmählich zufliefsen. Wenn die berechnete Menge S. zugesetzt ist, und die B. von Salpetersäuredämpfen aufgehört hat, erhöht man die Temperatur bis zur vollständigen Zers. des Salpeters auf 250°. Man erleichtert letztere, indem man Wasserdampf einleitet. (Patentbl. **21**. 665. DRP. 110254. 31/1. 99.)

Th. Goldschmidt, Essen a. d. Ruhr, *Verfahren zur Darstellung von Phosphorsäureanhydrid.* Zwecks Darst. von Phosphorsäureanhydrid aus Phosphor wird letzterer geschmolzen gehalten und an einem Docht ähnlich wie in einer alten Öllampe unter Sauerstoff-, bezw. Luftzutritt verbrannt. Eine besondere Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, dafs der Docht gekühlt wird, jedoch seine Temperatur so hoch gehalten wird, dafs der Phosphor im Brenner geschmolzen bleibt. Zu diesem Zwecke kühlt man den Docht mit warmem W. (Patentbl. **21**. 569. DRP. 110174. 29/6. 99.)

Chenal Douilhet & Cie., Paris, *Verfahren zur Gewinnung von Borsäure.* Zur Gewinnung von Borsäure durch Einw. von Chlorammoniumlösungen auf die natürlichen Borate werden beim Kochen der zweckmäfsig calcinierten Borate mit der Chlorammoniumlösung Anteile der Fl. entnommen, und aus diesen die Borsäure abgeschieden. Die restierenden Mutterlaugen werden in den Betrieb zurückgeführt. Durch die genannte Mafsnahme wird der ungestörte Verlauf der Rk. im Sinne der Zerlegung der Borate und des Chlorammons ermöglicht und die Umkehrung der Rk. durch Einw. der freien Borsäure auf die entstandenen Chlorlaugen verhindert. (Patentbl. **21**. 712. DRP. 110421. 22/9. 99.)

Halogene. **Paul Naef**, New-York, *Verfahren zur Darstellung von Chlor aus Chlormagnesium.* Zur Darst. von Chlorgas wird Chlormagnesium nacheinander in zwei dauernd arbeitenden Drehöfen der Wirkung erhitzter Luft ausgesetzt. (Patentbl. **21**. 664. DRP. 109662. 22/5. 98.)

Rickmann & Rappe, Kalk b. Köln, *Verfahren zur Herstellung von Fluornatrium.* Zur Darst. von Fluornatrium erhitzt man ein trockenes Gemenge von Kieselfluornatrium und kohlensaurem Natrium:

$$Na_2SiF_6 + 2Na_2CO_3 = 6NaF + SiO_2 + 2CO_2.$$

Gegenüber der bekannten Methode, Kieselfluornatrium mit einer Lsg. von kohlen-

saurem Natrium zu erwärmen, hat dies Verf. den Vorteil, daſs sich hierbei nicht gelatinöses, schwer auswaschbares Kieselsäurehydrat, sondern leicht auswaschbares Kieselsäureanhydrid bildet. (Patentbl. **21**. 665. DRP. 110250. 17/8. 98.)

Phosphate. **Franz Haſslacher**, Frankfurt a. M., *Darstellung von citratlöslichen Alkalicalciumphosphaten.* Man schm. dreibasisch phosphorsauren Kalk mit Alkalisulfat im Verhältnis von 1 zu 2 Molekülen und mit der zur Reduktion der Sulfate notwendigen Kohle zusammen, wobei sich neben Schwefelsäure citratlösliches Alkalicalciumphosphat bildet. Unzersetztes Sulfat und kohlensaure Alkalien, welche sich bei Ggw. von kohlensaurem Kalk in den Rohphosphaten bilden, werden aus der Schmelze durch Waschen mit k. W. entfernt. (Patentbl. **21**. 629. DRP. 109963. 29/7. 98.)

Brenn- u. Leuchtstoffe. **Paul Wolff**, Berlin, *Verfahren zum Reinigen von Acetylen.* Die Verwendung von reinen Hypochloriten zur Acetylenreinigung ist nicht empfehlenswert, da dieselben gewöhnlich überschüssiges Chlor enthalten, welches mit dem Acetylen Chlorknallgas bilden und so zu Explosionen Veranlassung geben kann. Um die Wirkung des freien Chlors aufzuheben, wird eine Mischung von Chlorkalk und chromsaurem Blei verwendet, wobei die Menge des chromsauren Bleies zwischen 10 und 30 % betragen kann. Unter diesen Bedingungen wird das Bleichromat durch überschüssiges Chlor in der Weise zers., daſs unl. Chlorblei entsteht, und eine gewisse Menge Chromsäure frei wird, welche die oxydierende Wirkung des Chlorkalks unterstützt, ohne das Acetylen selber anzugreifen. (Patentbl. **21**. 536. DRP. 109356. 20/12. 98.)

Otto Ernst und **Alfred Philips**, Höchst a. M., *Reinigungsmasse für Acetylen.* Der im Verf. des Hauptpatents vorgeschriebene Chlorkalk kann durch andere unterchlorigsaure Salze, wie z. B. die Alkalisalze der unterchlorigen S., das dort als Zuschlag genannte Kalkhydrat und Chlorcalcium durch kohlensauren Kalk oder andere Körper ersetzt werden, welche einerseits das Acetylen nicht angreifen, andererseits imstande sind, in Verb. mit dem unterchlorigsauren Salz nach dem Verf. des Hauptpatentes feste poröse MM. zu bilden. (Patentbl. **21**. 584. DRP. 109645. 27/5. 99.; Zus.-Pat. zu 108973. 26/1. 99.; vgl. C. **1900**. I. 1148.)

Christian Göttig, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zum Reinigen des Acetylens.* Statt der einfachen, bezw. sauren Metallsalzlsgg. werden Mischungen aus Chloralkalien und solchen Metallsalzlösungen verwendet, welche durch die Beimengungen des rohen Acetylens reduziert werden, z. B. Zinnchlorid, Eisenoxydsalze, Kupferchlorid, Merkuri-, Mangani-, Chromisalze. Dabei verhindern die Alkalichloride die sonst eintretende B. des Acetylenquecksilbers, während die Quecksilbersalze die Absorption des Phosphorwasserstoffs unterstützen. Der Zusatz der Chloralkalien steigert die reinigende Wirkung der genannten Metalloxydsalze auf das Vier- bis Fünffache des ursprünglichen Wertes. (Patentbl. **21**. 718. DRP. 110290. 19/3. 98.)

Fette und Öle. **Thornton C. Graham**, **John H. Kellogg** und **Willie K. Kellogg**, Battle Creek, Michigan, *Verfahren zur Gewinnung des Oels aus Nüssen.* Die leicht gerösteten Nüsse werden, nachdem sie von ihrer Haut befreit worden sind, zu einer dicken breiigen M. zerrieben, welche in einem Mischbehälter mit einer bestimmten Menge W. behandelt wird. Das infolge seines geringeren spezifischen Gewichtes an die Oberfläche steigende Öl wird abgeschöpft und geklärt. (Patentbl. **21**. 582. DRP. 109237. 10/1. 99.)

Nahrungsmittel. **Georg Eichelbaum**, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von Albumosen aus Eiweiſsstoffen mittels schwefliger Säure oder Bisulfite.* An Stelle der im Hauptpatent zur Anwendung gelangenden Fleischeiweiſsstoffe können Eiweiſsstoffe aller Art zu Albumosen verarbeitet werden. Die Einw. der schwefligen S. oder des Calciumbisulfits, welches durch andere saure schwefligsaure Salze ersetzt werden kann, braucht ferner nicht genau bei Kochtemperatur, sondern bei Temperaturen von 80—120° stattzufinden. (Patentbl. **21**. 608. DRP. 109612. 28/1. 98.; Zus.-Pat. zu 107873. 2/10. 97.; vgl. C. **1900**. I. 1008.)

F. Sauer, Wandsbeck, *Verfahren zum Altmachen alkoholischer Flüssigkeiten.* Die alkoh. Fl. wird mit Wasserstoffsuperoxyd vermischt und der Einw. von Induk-

tionsströmen ausgesetzt, wodurch der aus dem Wasserstoffsuperoxyd austretende Sauerstoff in statu nascendi eine Oxydation der in der Fl. befindlichen Verunreinigungen und Überführung derselben in aromatische Verbb. veranlaßt. (Patentbl. **21**. 710. DRP. 110484. 19/1. 98.)

Zucker. **Ranson's Sugar Process, Limited**, London, *Verfahren zum Entfärben von Zuckersaft durch schweflige Säure und Zinn.* Man leitet in den Zuckersaft schweflige S. und setzt dann elektrolytisch gefälltes, mkr. fein verteiltes Zinn in Form einer Zinnpaste hinzu, wobei sich neben hydroschwefliger S. Zinnsulfit sowie auch Zinnsulfür bildet. Das Zinnsulfit zers. sich in schweflige S. und Zinnoxyd, dieses und das Zinnsulfür gehen mit den färbenden Bestandteilen des Saftes unl. Verbb. ein und wirken auch rein mechanisch, indem sie beim Ausfällen jene Stoffe mit niederreißen. (Patentbl. **21**. 562. DRP. 109354. 11/10. 98.)

C. H. Knoop, Dresden, *Verfahren der Krystallisation von Zuckerfüllmassen in Bewegung.* Die Zuckerfüllmasse wird in einem großen hohen cylindrischen Gefäß mit einem Rührwerk am konischen Boden und einem Ablaßschieberventil der weiteren Krystallisation überlassen, indem der obere Teil des Gefäßes durch eine die Wandung umgebende Dampfschlange erwärmt und der untere Teil durch einen Wasserkühlmantel abgekühlt werden kann. Die in den oberen Schichten in völliger Ruhe liegenden Krystalle geraten beim Hinabsinken infolge der Wirkung des Rührwerks in immer stärkere Bewegung, wobei die Krystalle sich zu größeren Krystallen ausbilden. Die unten fertig krystallisiert angelangenden Krystalle werden durch eine Schubvorrichtung an dem Rührwerk zum Auslaßschieber befördert und durch eine unter diesem liegende Füllmassepumpe und eine Rohrleitung zu den Zentrifugen emporgehoben. (Patentbl. **21**. 706. DRP. 109355. 16/11. 99.)

Gustav Schollmeyer, Dessau, *Reinigung von Zuckersäften durch Elektrodialyse und mit Ozon.* Man unterwirft den Zuckersaft der Elektrodialyse mit l. Elektroden, z. B. aus Eisen oder Zink, und leitet dabei Ozon ein. Das sich hierbei an den Eisen-Elektroden bildende Eisenhydroxyd soll als Sauerstoffüberträger und dadurch reinigend und bleichend wirken. (Patentbl. **21**. 562. DRP. 109589. 3/1. 99.)

Max Maranz, Proskurow, Rußland, und **Askan Müller**, Gestüthof, Böhmen, *Verfahren und Einrichtungen zum Verkochen von Zuckerfüllmasse auf Korn.* Die Verdampfung des Wassers und die Krystallisation des Sudes wird bei diesem Verf. in zwei verschiedenen Gefäßen, dem Koch- und Krystallisationsgefäße, vorgenommen, welche derart miteinander verbunden sind, daß ein ununterbrochener Kreislauf der Füllmasse durch beide Gefäße stattfindet, z. B. durch eine Mischturbine gemäß Patent 97902 (vgl. C. **98**. II. 879.) im Kochgefäße oder durch Injektoren. Das Krystallisationsgefäß kann man auch unterhalb des Kochgefäßes anordnen und beide durch barometrische Rohre verbinden, durch welche der Kreislauf der Füllmasse ermöglicht wird. (Patentbl. **21**. 756. DRP. 109701. 27/1. 99.)

Papier. **Balzer Piepgras**, Düsseldorf, *Verf., vegetabilisches Pergament zum Beschreiben und Bezeichnen geeignet zu machen.* Pergament wird nach vorheriger Durchtränkung mit Glycerin und event. einer Alaunlösung durch Eintauchen, Bestreichen oder Bespritzen mit tierischem oder Pflanzenleim behandelt und nachher in warmer Luft oder auf geheizten Cylindern getrocknet. Dem Leim kann man Thonerde oder eine andere färbende Masse zusetzen, um dem Pergament eine weiße oder sonstige Färbung zu verleihen. (Patentbl. **21**. 748. DRP. 110268. 28/12. 98.)

Gespinstfasern. **Arthur Bouret**, Roubaix und **Ferdinand Verbièse**, Lille, *Verf. zum Entschälen vegetabilischer Fasern.* Das Verf. besteht darin, daß pflanzliche Fasern bei 100° und atmosphärischem Drucke im Wasserbade mit Kohlensäure behandelt werden. Die Fasern werden dann in kochendem Wasser gewaschen und gebleicht. Die Kohlensäure soll die Pektose in Pektin umwandeln, welches durch kochendes Wasser gelöst wird. (Patentbl. **21**. 676. DRP. 109847. 27/11. 98.)

Emil Bronnert, Mülhausen i. E., *Verfahren zur Herstellung von in Ammoniak löslicher Kupferhydroxydcellulose.* Das Verf. besteht darin, daß Cellulosse zunächst in die von Cross und Bevan entdeckte Natroncellulose übergeführt wird, welche dann mit Kupfersulfat verrieben wird. Durch doppelte Umsetzung entsteht dabei

schwefelsaures Natrium und eine lose Verbindung von Kupferhydroxyd und Cellulose. Diese lose Verbindung ist durch Wasser genau wie die Natroncellulose zersetzlich unter Abscheidung von Cellulosehydrat und Kupferhydroxyd. In Ammoniak ist sie sofort löslich zu einer selbst bei höherer Temperatur ihre Viskosität bewahrenden Flüssigkeit. Es werden z. B. 162 g trockene Cellulose (1 Mol.) fein zerschnitten und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lsg. von 80 g reinem Natronhydrat in 500 g Wasser gut durchgemischt. Nach etwa einstündigem Stehen werden sodann 249 g (= 1 Mol.) krystallisierten Kupfersulfats ($CuSO_4 + 5\ H_2O$) in fein gepulvertem Zustande zugefügt und unter Vermeidung erheblicherer Erwärmung innig gemischt. Das so erhaltene homogene hellblaue Produkt ist direkt in konzentrierter wässeriger Ammoniakflüssigkeit löslich, wobei der gröfste Teil des gebildeten Natriumsulfats zurückbleibt. Zweckmäfsig werden dabei die Verhältnisse so gewählt, dafs auf je 1 Mol. Kupferhydroxydcellulose beiläufig 16—20 Mol. Ammoniakgas kommen. Die Lagg. sollen im Zeugdruck und zur Herstellung von Glasstoffäden Verwendung finden. (Patentbl. 21, 584. DRP. 109 996 2/5. 99.)

Massen, plastische. **Max Kaempff**, Labiau, *Verfahren zur Herstellung einer ebonitähnlichen Masse.* Asbestfaser wird mit einer zerkleinerten Masse, die durch Zusammenschmelzen von Harzen, Asphalt u. s. w. mit mineralischen Bestandteilen, wie Kaolin u. dergl. erhalten wird, unter Zusatz von Schwefel in trockenem Zustande innig gemischt und das Produkt vulkanisiert. (Patentbl. 21. 541. DRP. 109 499. 11/12. 98.)

Burchard Moritz, Boristenow, Gouv. Mohilew, Rufsland, *Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Keratin enthaltenden Substanzen.* Keratinhaltige Stoffe werden in alkalischen oder schwefelalkalischen Laugen unter Zusatz von Füllkörpern, wie Caseïn, Farbstoffen u. dergl. gelöst. Das Keratin wird aus der Lösung durch Zusatz von Mineralsäure und Gerbsäure ausgefällt und die erhaltene Masse in Formen gepreſst und getrocknet. (Patentbl. 21. 593. DRP. 109 737. 17/12. 98.)

Rheinische Gummi- und Celluloidfabrik, Neckarau-Mannheim, *Verfahren zur Herstellung von ebenholzartigem Celluloid.* Dem Celluloid werden grobkörnige schwarze oder schwarzgefärbte Fremdkörper, welche sich nicht mit dem Celluloid zu einer homogenen Masse vereinigen, beigemengt. Bei der Verarbeitung dieses Celluloids fallen die nicht gebundenen Zusatzstoffe aus der Oberfläche heraus und erzeugen eine rauhe Oberfläche. Bisher wurde diese rauhe Oberfläche dadurch hergestellt, dass man das schwarzgefärbte Celluloid der Wirkung des Sandstrahlgebläses aussetzte. (Patentbl. 21. 593. DRP. 109 738 3/6. 99.)

R. Rickmann, Kalk bei Köln, *Verfahren zum Verarbeiten von Gummiabfällen.* Gummiabfälle werden mit Leinöl so lange erwärmt, bis sie in Lsg. gegangen sind. Hierauf wird das Gemisch mit Chlorschwefel oder Schwefel behandelt. An Stelle von Leinöl kann jedes mit Schwefel reagierende Öl verwendet werden. (Patentbl. 21. 583. DRP. 109 827 9/7. 98.)

The American Graphophone Company, *Verfahren zur Herstellung einer Phonographenmasse.* Zu einer wenig Natriumaluminat enthaltenden Natronlauge wird Stearinsäure in solcher Menge zugegeben, dafs etwa 40% der Säure in Metallsalz übergeführt wird. Um einen bestimmten Härtegrad zu erreichen, wird der Masse Paraffin oder ein ähnlicher Körper zugesetzt. Eine Ausführungsform des Verf. besteht darin, dafs man auf den Kp. erhitzte Natronlauge mit einer geringen Menge Tonerdehydrat versetzt, hierauf auf die gleiche Temperatur gebrachte Stearinsäure der Lsg. zufügt, worauf die Masse nach Entfernung aller Feuchtigkeit in die gewünschte Form eingebracht und schnell abgekühlt wird. (Patentbl. 21. 644. DRP. 109 972. 28/4. 98.)

Sprengstoffe. **Per Fredrik Alarik Liedbeck**, Stockholm, *Verfahren und Apparat zur Herstellung von Schiefspulver.* Bei der Herstellung von rauchlosem Schiefspulver aus gelatinierter Nitrocellulose sollen die zur Gelatinierung verwendeten Lösungsmittel, wie Äther, Aceton u. s. w., deren vollständige Beseitigung bisher Schwierigkeiten bot, dadurch entfernt werden, dafs man die gelatinierte Masse in äufserst dünnen Schichten über einander ausbreitet und hierbei dafür Sorge trägt, dafs das

Lösungsmittel aus der ersten Schicht vollständig verdunstet ist, bevor die zweite darüber ausgebreitet wird. (Patentbl. **21**. 783. DRP. 110289. 25/12. 98.)

George Beneké, Southport, Engl., *Verfahren zur Herstellung eines Kohlenstoffträgers zum Gebrauch in der Fabrikation von Sprengstoffen.* Der Kohlenstoffträger für Sprengstoffe, welche als Grundstoff hauptsächlich Natronsalpeter haben, wird in der Weise hergestellt, dafs ein geeignetes Oxydationsmittel, z. B. Kaliumchlorat, mit einem doppelten Überzug von kohlenstoffhaltigen Substanzen versehen wird. Dies geschieht in der Weise, dafs man das Oxydationsmittel zunächst in die höher schmelzende kohlenstoffhaltige Substanz, z. B. Harz, unter fortwährendem Umrühren, einträgt. Darauf läfst man die Masse erstarren und trägt dieselbe nach dem Pulvern in den zweiten, etwa 35—40° niedriger schmelzenden Körper, z. B. Pech, ein. Bei beiden Operationen können unter Umständen noch 5 Tle. Holz- oder andere Kohle zugemischt werden. Man läfst darauf wiederum erkalten und pulvert die Masse.

Der auf solche Weise hergestellte, mit einem doppelten Überzug versehene Kohlenstoffträger wird zwecks Herstellung von Sprengstoffen mit 65—70 Teilen Natronsalpeter gemischt. Statt des letzteren kann auch ein Gemisch von Natron- und Kalisalpeter und anderen Nitraten, event. unter Beimischung von Schwefel, Verwendung finden. (Patentbl. **21**. 755. 110322. 27/1. 99.)

Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Cie., Winkel a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Dynamit.* Das Verf. zur Herstellung von Dynamit verfolgt den Zweck, die Empfindlichkeit des Nitroglycerins gegen Stofs oder Druck zu vermindern. Dies wird dadurch erreicht, dafs zum Aufsaugen des Nitroglycerins an Stelle der bisher für diesen Zweck verwendeten Infusorienerde das „Factis" genannte Einwirkungsprodukt von Chlorschwefel auf pflanzliche Öle verwendet wird. Dasselbe zeichnet sich aufser durch grofse Aufsaugefähigkeit durch grofse Elastizität und Weichheit aus, wodurch eine grofse Unempfindlichkeit gegen Druck und Stofs bewirkt wird. Da dem Factis die Eigenschaft zukommt, in einigen Flüssigkeiten aufzuquellen, so benutzt Erfinder diese Eigenschaft, um auch andere gegen Stöfse unempfindliche Sprengkörper herzustellen, indem er die aufgequollene Masse innig mit in den betreffenden Flüssigkeiten unlöslichen Sprengstoffen mischt und die Masse dann durch Zentrifugieren von der überschüssigen Flüssigkeit befreit. (Patentbl. **21**. 783. DRP. 110621. 31/7. 98.)

Anstriche, Farben. **Christoph Härtl**, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung eines weifsen, haltbaren Überzuges für Holz.* Um Holz mit einem nicht abspringenden, gut deckenden Überzug zu versehen, wird das geglättete Holz mit Ammoniak eingerieben und hierauf mit Eiweifs behandelt. Alsdann erfolgt wiederholt die Bearbeitung mit einer weifsen Farbe, z. B. Kremserweifs und Politur, bezw. einer weifsen Farbe, Ammoniak und Eiweifs. Schliefslich wird zur Erzielung gröfseren Glanzes Copalpolitur aufgebracht. (Patentbl. **20**. 530. DRP. 109392. 21/3. 99).

J. Hertkorn, Berlin, *Verfahren zur schnellen Oxydation der trocknenden Öle durch Vermischen derselben mit lockeren pulverförmigen Stoffen und Lüften zwecks Herstellung von künstlichem Leder, Kautschukersatzstoffen und dergl.* Dem Verfahren des Patentes 100917 und des Zusatzpatentes 101838 gegenüber bestehen die Unterschiede des vorliegenden Verfahrens darin, dafs an Stelle von Holz-, Korkmehl und dergl. beliebige animalische, vegetabilische oder mineralische Faserstoffe verwendet werden. Aufserdem wird die zu oxydierende Ölmenge nicht auf einmal auf die Füll-, bezw. Fasermasse gegeben, sondern das Öl wird kontinuierlich oder portionsweise nach Mafsgabe seiner Oxydation der Fasermasse zugefügt. (Patentbl. **21**. 579. DRP. 109583. 21/4. 98.; Zus.-Pat. zu 100917. 21/5. 97.; vgl. C. **99**. I. 863 u. 1141.)

Schlufs der Redaktion: den 2. Juli 1900.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Carlstr. 11.

Ausserordentliche Preisermässigung.

Um mit den letzten Exemplaren schnell zu räumen, offeriren wir bis auf Widerruf:

Jahresbericht

über die Fortschritte auf dem Gebiete der

reinen Chemie.

Bearbeitet im Verein mit mehreren Fachgenossen und herausgegeben von

Prof. **W. Staedel.**

9 Jahrgänge: 1873—81 in 9 starken Bänden,
soviel als erschienen.

Anstatt des Ladenpreises von 112 Mark für **36 Mark.**

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von:

G. A. Hagemann

Studien über das Molecularvolumen einiger Körper.
58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1.20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.
12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0.60.

Ueber Wärme- und Volumänderung bei chemischen Vorgängen.
16 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0.60.

Die chemischen Kräfte.
23 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0.80.

Die Aggregatzustände des Wassers.
11 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0.60.

R. Friedländer & Sohn in **Berlin,** NW. 6, Carlstr. 11.

Lager-Cataloge: **Chemie: No. 412, 413, 414.**

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikalische Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
Physiologische Chemie. Agricultur - Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.
Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gähr.-Chemie.

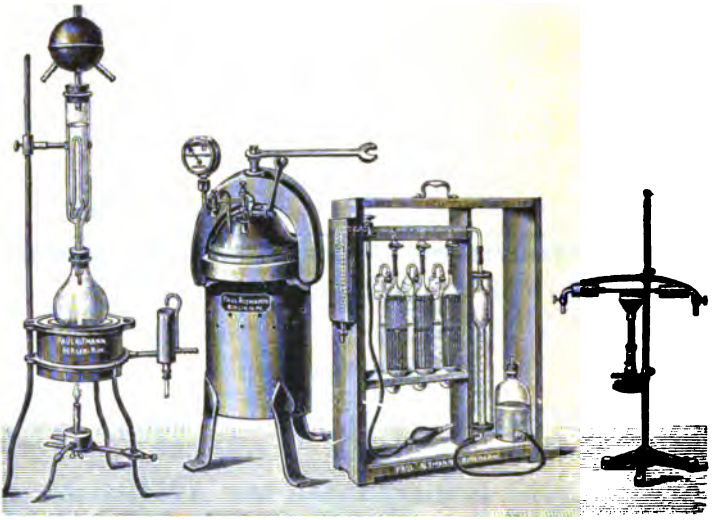
Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Schutz-Brillen.

Straussche Normal-Schutzbrille D. R. G. M. 120381/82 mit Berufsarten angepasst. Muster in Blechgehäuse mit Blech-Etui gegen Mk. 1.40 in Baar.

J. G. Eisel jr., Griesheim a. M.

Universal-Schieber-Schutzbrille D. R. G. M. 132601 u. D. R. P. a. für grossen Widerstand etc. gegen Einsend. v. Mk. 1.70, für Rauch, Staub, gift. Gase etc. gegen Mk. 2.70 in Baar.

Preisgekrönt vom Verband der deutschen Berufsgenossenschaften. In Leipzig mit der silbernen, in Hannover mit der goldenen Medaille ausgezeichnet.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross -8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 ℳ.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Werthigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

2 Sem.

Reform-Werkmeisterschule

Apolda i. Th.

Maschinenb., Elektrotech., Chem. Industrie. Ü. d. Aufs. hervorrag. Fachver. u. Industr. Städt. subv.

Prüfungskommissar.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 4. 1900. Bd. II.
S. 233—304.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in **Leipzig**, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauer in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Harpuche in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Prag. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. Erich Müller, Vorrichtung zur Veranschaulichung der Wanderung und Abscheidung der Ionen 233. — F. Foerster und H. Sonneborn, Zur Kenntnis der anodischen Sauerstoffentwickelung etc. 233. — W. Muthmann und E. Baur, Über Lumineszenzspektren 233. — W. B. Hardy, Mechanismus des Gelatinierens 234. — Wilder D. Bancroft, Isohydrische Lösungen 234. — A. Ernest Taylor, Dampfdrucksbeziehungen in Gemischen zweier Flüssigkeiten 235. — H. Le Chatelier, Entwickelung und Fortpflanzung der Explosionswelle 236. — G. Bruni und N. Pappadà, Über die Natur etc. von kolloidalen Lösungen 236. — G. A. Hagemann, Über Volumänderungen bei chemischen Prozessen der festen und flüssigen Elemente 236. — E. Knoevenagel, Thiele's Theorie der Partialvalenzen etc. 236. — Johannes Thiele, Räumliche Deutung der Partialvalenzen 237.

Anorganische Chemie. C. Malus, Unters. über die Viskosität des Schwefels bei Temperaturen, die über der des Maximums der Viskosität liegen 237. — G. Hinrichs, Über das wahre Atomgewicht des Bors 238. — P. Villard, Über die Durchdringlichkeit der geschmolzenen Kieselsäure für Wasserstoff 238. — Dufour, Widerstandsfähigkeit der geschmolzenen Kieselsäure 238. — F. Baldy, Zur Unters. von Aluminium etc. 238. — W. Muthmann und L. Stützel, Über Cerisulfate 239. — Fonzes-Diacon, Über die Eisenselenide 239. — Franz Faktor, Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Bleisalze 239.

Organische Chemie. Paul Sabatier und J. B. Senderens, Hydrogenation des Äthylens 240. — Chavastelon, Krystallinische Verbb. des Acetylens etc. 240. — K. Elbs und O. Brunner, Unterss. über die elektrolytische Oxydation fetter Alkohole 240. — De Forcrand, Über die Acidität der Alkohole 241. — E. E. Blaise, Über die α,β-Dimethylglutolaktonsäuren 242. — Otto Ruff u. Gerhard Ollendorff, Abbau der d-Galaktose etc. 242. — Alfred Einhorn, Über neue Arzneimittel 244. — Hugo Kauffmann, Unterss. über das Ringsystem des Benzols 246. — S. Ruhemann u. F. Beddow, Kondensation von Phenolen etc. 247. — R. Fosse, Über die Phenolacetale 247. — J. T. Hewitt und W. G. Aston, Die Bromierung von Benzolazophenol 247. — R. Fosse und J. Ettlinger, Einwirkung von Äthylidenchlorid etc. 248. — H. Ludewig, Zur Kenntnis der Brenzkatechinessigsäure 248. — Ferdinand Henrich, Über das Nitrosoorcin 251. — Adolf Baeyer und Victor Villiger, Benzoylwasserstoffsuperoxyd etc. 251. — Eug. Bamberger, Oxydation des Benzaldoxims 253. — Maurice Delacre, Über die Synthese des Benzols etc.

255; Unterss. über die schrittweise Synthese des Benzolringes 255. — Louis Gesché, Einwirkung von Ätzkali auf das Dypnon 256. — L. Bruner u. St. Tolloczko, Geschwindigkeit der Esterbildung aus Benzoylchlorid etc. 257. — L. Bruner, Zur chemischen Dynamik etc. 257. — E. I. Montague, Die Einwirkung von Salpetersäure etc. 258. — H. Limpricht und O. Wiegand, Über die p-Toluyl-o-benzoësäure 258. — C. Loring Jackson u. R. W. Fuller, Konstitution des Di-p-brombenzylcyanamids 259. — J. Bougault, Oxydation des Anethols und der analogen Körper, welche ebenfalls eine Propenylseitenkette enthalten 260. — J. Kondakow u. J. Schindelmeiser, Zur Synthese in der Terpenreihe 260. — L. Bouveault, Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Camphen 261. — Jeancard und Satie, Lavendelöle etc. 261; Analytische Unterss. über einige Jasminöle 262. — Cathelineau und Hausser, Über das Kadeöl 262. — H. v. Soden und W. Rojahn, Auffindung eines aromatischen Alkohols 263. — A. Seyewetz, Verbb. der basischen Farbstoffe mit den sauren Farbstoffen 264. — Maurice Prud'homme, Neue Farbstoffe mit saurer Funktion 264. — G. v. Georgievics, Zur Kenntnis der gefärbten Rosanilinbase etc. 264. — G. T. Morgan, Die Einwirkung von Formaldehyd etc. 264. — Gustaf Hellsing, Über das Chrysean 265. — A. Piccinini u. L. Salmoni, Bereitung und Eigenschaften des α-Pyrrylurethans 266. — G. v. Georgievics u. L. Springer, Zur Kenntnis des Oxydationsprozesses 267. — G. André, Einwirkung von schwefliger Säure etc. auf Pyridin 267. — L. Rügheimer, Über die Py-Benzylisochinoline 268. — A. Rauwerda, Zur Kenntnis des Cytisins etc. 268. — P. J. Trowbridge, Abkömmlinge des Strychnins 269. — Hermann Decker, Über einige Ammoniumverbb. etc. 269. — R. Pschorr und C. Sumuleanu, Synthese von Dimethylmorphol etc. 271. — E. Vongerichten, Nachweis der Identität von Dimethylmorphol mit 3,4-Dimethoxyphenanthren 274. — R. Pschorr u. B. Jaeckel, Synthese von 4-Oxyphenanthren 274. — R. Pschorr und W. Buckow, Synthese von 2,3-Dimethoxyphenanthren 275.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. J. Koenig, H. Grosse-Bohle u. H. Romberg, Beiträge zur Selbstreinigung der Flüsse 275. — E. Babucke, Desinfektion mit Typhusbacillen infizierter Badewässer 277. — H. Bornträger, Über das Konservieren von frischen Eiern 277. — Fritz Netolitzky, Mikroskopische Unters. gänzlich verkohlter vorgeschichtlicher Nahrungsmittel aus Tirol 277. — Eugen Ackermann, Über Nahrungsmittelverfälschung im nördlichen Brasilien 277. — Aufrecht, Über neue Eiweifspräparate 277.

Pharmazeutische Chemie. B. H. Paul u. A. J. Cownley, Chininhydrochlorid und Caffeïn 278. — Adolf Jolles, Fersan, ein neues eisen- und phosphorhaltiges Nähr- und Kräftigungsmittel 278. — J. W. Frieser, Petrolan, ein neues Mittel in der Behandlung gewisser Hauterkrankungen 278. — Charles A. Cameron, Über käufliches Pepsin 279. — F. Tretzel, Zur Beurteilung der Medizinalweine 279. — W. Kaupitz, Weinsäuregehalt in ein Jahr altem Succus Rubi Idaei etc. 279. — P. Guigues, Unterss. über die Löslichkeit des weifsen Scammoniumharzes in Äther 279. — B. Grützner, Über Verunreinigungen in offizinellen Eisenpräparaten 279. — F. Zernik, Zur Entfernung von Protargolflecken 280. — Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten 280. 281.

Agrikulturchemie. Edler, Wirkung von Nitragin etc. auf Lupinen 282. — Julius Stoklasa, Neue Probleme der Bodenimpfung 282. — L. Wissell, Veränderlichkeit des Gewichts einiger künstlicher Düngemittel 282. — H. Bornträger, Über infizierte phosphorsaure Salze 283. — Max Kaehler u. Martini, Apparat zur Vorausbestimmung des Rückganges in Superphosphaten 283. — Holdefleifs, Einfluls der Gärung auf den Wert des Heues 283. — Rudolf Woy, Über Torfmehlmelassefutter 284. — Otto Klein, Veränderung der Olivenpreflinge 284.

Analytische Chemie. L. L'Hôte, Reine Salzsäure als Reagens etc. 285. — Rudolf Woy, Vorbereitung von Mehlproben etc. 286. — O. Brunck, Die quantitative Bestimmung des Ozons 286. — L. Cuniasse, Analyse von Meeralgen 286. — Bertram Blount, Zur Bestimmung von Kohlenstoff etc. im Stahl 287. — H. Mennicke, Zur Analyse der Blei- und Zinnerze etc. 287. — Adolf Jolles, Schnelle und exakte Methode zum Nachweis von Quecksilber im Harn 288. — E. Döhler, Molybdänbestimmung im Eisen 288. — Luigi Carcano, Verhalten der Ehrlich'schen Diazoreaktion gegenüber einigen, vergangenen Jahres in die Therapie eingeführten Morphinderivaten 288. — A. D. Hall, Zur Unters. von Kreosot 288. — P. Soltsien, Die Welmans'sche Reaktion zum Nachweise pflanzlicher Öle 289. — C. Kippenberger, Zur analytischen Chemie der Alkaloide 289. — G. Lebbin, Zur Bestimmung der Cellulose 290. — C. Beck, Erwiderung auf vorstehende Bemerkungen Dr. G. Lebbin's 290. — X. Roques, Polarimetrische Bestimmung von Zucker in Wein 291. — E. Pflüger, Die quantitative Bestimmung des Glykogens etc. 291. — Joseph Nerking, Zur Physiologie des Glykogens 291. — Guillot, Eine Schnellmethode zur Unters. von Milch 291. — Untersuchungen über das Lichtbrechungsvermögen des Butterfetts etc. 292. — Ferdinand Jean, Zur Bestimmung von Glycerin in Fetten etc. 293. — F. Utz, Sesamöl 293. — H. Bornträger, Analyse des Casseler Brauns 294.

Patente 294.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. Nr. 4. 25. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Erich Müller, *Über eine Vorrichtung zur Veranschaulichung der Wanderung und Abscheidung der Ionen.* Das bekannte Modell, bei welchem zwei Streifen, von denen einer die Anionen, der andere die Kationen trägt, mit verschiedener Geschwindigkeit aneinander vorbei bewegt werden, wird so modifiziert, daſs dabei die Abscheidung der Ionen an den Elektroden durch Abfallen der Ionenmodelle demonstriert wird, und daſs die relative Geschwindigkeit der Bewegung der Streifen durch Anwendung von Seilscheiben verschiedenen Durchmessers, über die eine beide Streifen ziehende Schnur läuft, geändert werden kann. (Z. f. Elektrochemie **6**. 589—91. 14/6. Dresden.) BODLÄNDER.

F. Foerster und **H. Sonneborn**, *Zur Kenntnis der anodischen Sauerstoffentwickelung bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen.* Es sollte geprüft werden, wie viel von der Stromarbeit bei der Elektrolyse von neutralen Chlornatriumlsgg. auf die Entwickelung von freiem Sauerstoff u. auf die B. von Chlorat verwendet wird, wenn dabei die Einwanderung von Ätznatron von der Kathode her völlig verhindert wird. Es ergab sich, daſs bei 18° u. einer Stromdichte von 0,033 Amp/qcm bei Elektrolyse einer 3,16-normalen Lsg. 0,09% der Stromarbeit zur Sauerstoffentwickelung verwendet werden, bei einer 0,30-normalen Lsg. 6,3%. Die infolge der Sauerstoffentwickelung eintretende höchste HCl-Konzentration war 0,001-normal im ersteren 0,0126-normal im letzteren Falle. Die Menge des Chlorats war schwer zu bestimmen. Sie stieg bei abnehmender Chlorionenkonzentration, und der auf sie verwandte Anteil der Stromarbeit war keinesfalls gröſser als der zur Sauerstoffentwickelung benützte. Eine Vermehrung der Stromdichte auf das Sechsfache verstärkt in 3-normaler Lsg. die Sauerstoffentwickelung nur unwesentlich. Es ergiebt sich daraus, daſs bei der Elektrolyse neutraler und nicht allzu verdünnter Alkalichloridlsgg. Chlorat und freier Sauerstoff in erheblichem Betrage nur entstehen können, wenn vorher Gelegenheit zur B. von unterchloriger S. oder ihren Salzen gegeben ist. Wenn diese zur Anode gelangen, würden sie die Sauerstoffentwickelung vermehren, weil sie die bei letzterer entstehende und sie hemmende freie Salzsäure zerstören und dadurch die Hydroxylkonzentration vermehren. Es wäre möglich, daſs die von WOHLWILL und auch von LORENZ und WEHRLIN vertretene Ansicht, daſs an den anodischen Vorgängen die Hydroxylentladung einen Anteil hat, mit den Thatsachen in Einklang zu bringen ist. Es braucht die dem Hypochlorit proportionale Zunahme der Sauerstoffentwickelung nicht auf Entladung der ClO^--Ionen beruhen; sie kann auch dadurch zustandekommen, daſs die unterchlorige Säure oder die ClO^--Ionen Wasserstoffionen beseitigen u. somit die Konzentration der Hydroxylionen vermehren. (Z. f. Elektrochemie **6**. 597—604. 26/6. Dresden.) BODLÄNDER.

W. Muthmann und **E. Baur**, *Einige Beobachtungen über Lumineszenzspektren.* Die Oxyde und Salze einiger der *seltenen Erdmetalle* besitzen die merkwürdige Eigenschaft, unter dem Einfluſs der Kathodenstrahlen ein Phosphoreszenzlicht auszusenden,

welches bei der Zerlegung ein schönes, aus zahlreichen Banden und Linien bestehendes Spektrum liefert. Vff. haben diese Spektra bei ihren Arbeiten über die seltenen Erden mit gutem Erfolge zur Unters. derselben benutzt u. teilen ihre Beobachtungen mit, um die zur Zeit bestehenden Zweifel an ihrer Brauchbarkeit (LECOQ DE BOISBAUDRAN) zu widerlegen.

Vff. beschreiben zunächst die von ihnen benutzte Vakuumröhre, welche aus zwei auf einander geschliffenen Teilen mit Quecksilberdichtung besteht und gestattet, eine beliebige Anzahl von Messungen in ihr auszuführen, ohne sie jedesmal wieder zu zerschneiden, geben sodann einige Einzelheiten betreffs der Technik ihrer Messungen und besprechen ihre am *Lanthanoxyd, Lanthansulfat, Yttriumoxyd und den Sulfaten der Yttererden* (besonders an *gadoliniumreichen* Fraktionen), erhaltenen Resultate, verglichen mit denjenigen anderer Forscher.

Die beobachteten Lumineszenzspektren sind in Diagrammen zusammengestellt. Danach zeigen die Oxyde der Erden ein anderes Spektrum als die Salze derselben; verschiedene Präparate von Lanthansulfat zeigten auch unter sich etwas verschiedenes Verhalten; bei den Yttererden eignen sich die Sulfate mehr zur Unters. als die Oxyde, da bei letzteren ein kleiner Gehalt an Erbinerde, Didymoxyd oder Gadoliniumoxyd das Spektrum kaum merklich ändert, während ein von Erbium gröfstenteils befreites Material als Sulfat ein Lumineszenzspektrum gab, in dem die Yttrium u. Gadoliniumlinien sehr scharf hervortraten, wie es auch gelang, die diesen beiden Sulfaten eigenen Linien im Spektrum ziemlich sicher festzustellen. Gewisse Verunreinigungen, wie Kalk und Gips, beeinflussen die Lumineszenzspektren in merkwürdiger Weise, aber als die eigentlichen Ursachen der Erscheinung dürfen sie deshalb doch nicht aufgefafst werden; denn Präparate, die nachweislich kein Lanthan, Yttrium oder Gadolinium enthalten, liefern auch kein Lumineszenzspektrum, welches in einzelne Linien aufgelöst werden kann. Ähnliches findet sich bei den Absorptionsspektren der Salze der bunten Erden und bei deren Oxyden; welche in weifsglühendem Zustand ein Licht aussenden, dessen Spektrum aus Linien u. Banden besteht; diese Oxyde reagieren aber nicht auf Kathodenstrahlen, wie sich die beiden Erscheinungen dann auch gegenseitig auszuschliefsen scheinen.

Vff. weisen noch nach, dafs reines Thoroxyd und Thorsulfat, von Kathodenstrahlen getroffen, hellblau leuchten, aber keine Linien im Spektrum zeigen, und besprechen zum Schlufs das von LECOQ DE BOISBAUDRAN beobachtete wechselnde Auftreten und Ausbleiben der für die Yttererde markanten Linie λ 573 in verschiedenen Yttriapräparaten; sie führen es auf die mögliche Ggw. von Neodym zurück.

CROOKES' Annahme von 11 Komponenten in dem, was Vff. Yttrium und Gadolinium nennen (J. Chem. Soc. London **60**. 1889), können Vff. nicht beistimmen, da sie in den Linien und Banden der Spektren ihrer verschiedenen Präparate nur eine einfache Unabhängigkeit konstatieren konnten, während diejenigen CROOKES eine mehrfache Unabhängigkeit voneinander zeigen; auch erhielt CROOKES' bei seiner Fraktionierung der Yttererde keine solche Fraktion, welche im Spektrum mit der von Vff. für fast reines Yttrium oder Gadolinium aufgestellten übereinstimmt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1748—63. 25/6. [5/6.] Techn. Hochsch. München.) RUFF.

W. B. Hardy, *Über den Mechanismus des Gelatinierens in umkehrbaren kolloidalen Systemen.* (The Journ. of Physical Chem. **4**. 254—73. — C. **1900**. I. 898.) BÖTTGER.

Wilder D. Bancroft, *Isohydrische Lösungen.* Vf. erörtert die Bedingungen für die Änderung des Zustandes in einem System, welches einen oder mehrere reagierende Stoffe enthält, wenn eines der Reaktionsprodd. in beliebiger Menge, aber von gleicher Konzentration zugesetzt wird. Für die Wechselwirkung zwischen a, $b\cdot\cdot$, m, resp.

a_1, $b_1 \cdots$, m_1, Verbindungsgewichten der Stoffe A, B, M, resp. A_1, B_1, M_1 nach dem Schema:

$$a\,A + b\,B \cdots + m\,M = a_1\,A_1 + b_1\,B_1 \cdots + m_1\,A_1,$$

ergiebt sich keine Veränderung des Zustandes beim Vermischen des im Gleichgewicht befindlichen Systems mit n Volumen des Stoffes A_1 von der (isohydrischen) Gleichgewichtskonzentration, wenn $a + b \cdots + m = a_1 + b_1 \cdots + m_1 - a_1$ ist. Ist $a + b \cdots + m$ gröfser, resp. kleiner, als $a_1 + b_1 \cdots + m_1 - a_1$ ist, so findet Umsetzung im Sinne von rechts nach links, resp. von links nach rechts statt.

Es werden speziell Fälle elektrolytischer Gleichgewichte mit zwei dissociierenden Stoffen mit einem gemeinsamen Ion unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes erörtert. Die allgemeinen Bedingungen für die Unveränderlichkeit des Dissociationszustandes beim Vermischen eines beliebigen Volums der Lsg. von A_2 u. der Lsg. von A_1, welche beide das Dissociationsprod. B_1 in gleicher Konzentration enthalten und nach dem Schema:

$$A_1 = b\,B_1 + c\,C_1 \cdots + e\,M_1, \quad \text{resp.}$$
$$A_2 = f\,B_1 + g\,C_2 \cdots + h\,M_2$$

zerfallen, sind, dafs $b + c \cdots + e - b = 1$ und $f + g \cdots + h - f = 1$ ist. Ist eine Summe gröfser als 1, so wird das Salz, auf welches sich die Koeffizienten beziehen, weiter zerfallen.

Durch entsprechende Ansätze für die VAN'T HOFF'sche Gleichung $k\,Cs^2 = Ci^2$ ergiebt sich, ebenso aus der allgemeinen Formulierung, dafs der Dissociationsgrad beim Vermischen der Lsgg. gleichioniger Salze in den Fällen vermindert wird, in welchen das Massenwirkungsgesetz nicht angewendet werden kann. Schliefslich geht der Vf. auf die STORCH'sche Formel (Z. physik. Ch. **19**. 13) ein und giebt eine Beziehung an, welche annäherungsweise an der Erfahrung geprüft werden kann.

Für die Beeinflussung beim Vermischen gleicher Volume $^1/_{100}$ n. KCl u. $^1/_{100}$ n. NaCl ergiebt sich aus theoretischen Erwägungen eine Verminderung des Dissociationsgrades jedes der Salze um etwa 1%. Thatsächlich ist die spezifische Leitfähigkeit etwas gröfser als der Mittelwert. Dies liegt im Sinne einer Angabe von ARRHENIUS (Z. physik. Ch. **31**. 204; C. **1900**. I. 275) anläfslich der Prüfung einer unter der Annahme der Gültigkeit des VAN'T HOFF'schen Verdünnungsgesetzes abgeleiteten Beziehung, wonach eine Verminderung der Dissociation eintreten sollte, aber nicht beobachtet wurde. Die dennoch bestehenden Unterschiede sind nach den Angaben von JONES und KNIGHT (Amer. Chem. J. **22**. 110; C. **99**. II. 602) über Kalium- u. Ammoniumchlorid zu verstehen.

Die Deutung für die Abweichung starker Elektrolyte vom OSTWALD'schen Verdünnungsgesetz darf nach dem Vf. nicht in der Annahme einer ungenauen Bestimmung der Dissociation aus Leitfähigkeitsmessungen gesucht werden. Die Vergröfserung der Leitfähigkeit in einem Gemisch zweier Salze ist wahrscheinlich durch eine Vermehrung der Dissociation zu erklären. (The Journ. of Physical Chem. **4**. 274—89. 26/6. Cornell University.) BÖTTGER.

A. Ernest Taylor, *Dampfdrucksbeziehungen in Gemischen zweier Flüssigkeiten. I.* Der Vf. teilt über App. und sonstige technische Erfahrungen mit, welche für die Bestimmung des Kp. eines homogenen Flüssigkeitsgemisches von Wichtigkeit sind, und die sich an Gemischen von Aceton und W. als zweckmäfsig herausgestellt haben. Mit Benutzung der App. kann der Kp. bei vermindertem Druck auf leicht regulierbare Weise bestimmt werden. Die Unterss., über die später berichtet wird, sollen auf die Ermittelung der Abhängigkeit des Kp. für ein gegebenes Gemisch vom Druck u. für bestimmte Drucke von der Zus. gerichtet werden. Besondere Schwierigkeiten bietet die Überwindung der Verzögerungserscheinungen beim Sieden. Als besonders

wirksam haben sich bei Verwendung in hinreichender Menge Granaten, Platin und Silberschnitzel erwiesen. Bei Mangel daran treten zufällige Umstände in störender Weise in Erscheinung. (The Journ. of Physical Chem. **4**. 290—305. 26/6. [Juli 1899.] Cornell University.) BÖTTGER.

H. Le Chatelier, *Über die Entwickelung und Fortpflanzung der Explosionswelle.* Vf. hat unter Benutzung der photographischen Methode (Ann. Chim. Phys. [7] **20**. 15) die Entw. und Fortpflanzung der Explosionswelle studiert. Untersucht wurden Mischungen von Acetylen mit O und Sauerstoffverbb. des N (NO und N_2O), sowie das explosive Gemisch aus CO und O. Bezüglich der Einzelheiten vgl. das Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1755—58. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

G. Bruni und **N. Pappadà**, *Über die Natur und über die Eigenschaften von kolloidalen Lösungen.* Zu ihren Verss. benutzten Vff. kolloidale Lagg. von Kieselsäure, Ferrihydrat, Chromihydrat, Berliner Blau, Eiereiweifs und Gelatine, die sie mehrere Wochen der Dialyse unterwarfen. Eine Diffusion fand nicht statt; die kolloidale Lag. zeigte genau denselben E. wie die äufsere Fl. (W.). Dagegen verhielten sich semikolloidale Lagg. von Dextrin u. Molybdänsäure ganz wie Lagg. von Krystalloiden, wenn sie auch wegen ihres hohen Molekulargewichts minder rasch diffundierten. Zwischen ihnen und kolloidalen Lagg. besteht demnach ein substantieller, kein gradueller Unterschied. Vff. betrachten, unter Hinweis auf die Theorien von KRAFFT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1341; C. **96**. II. 7) und HARDY (Proc. Royal Soc. London **66**. 95; C. **1900**. I. 898; II. 5), die kolloidalen Lagg. als gebildet aus zwei Phasen. Zu der gleichen Auffassung sind kürzlich auf Grund optischer Eigenschaften der kolloidalen Lagg. von Metallen STOECKL und VANINO gelangt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 354—58. 3/6.* Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH.

G. A. Hagemann, *Über Volumänderungen bei chemischen Prozessen der festen und flüssigen Elemente.* Für Oxyde, Chloride, Bromide, Jodide u. Sulfide wird die Kontraktion bei Entstehung der Verbb. aus den Elementen berechnet. Dabei wird für Sauerstoff u. Chlor von den flüssigen Elementen ausgegangen. D. des flüssigen Sauerstoffs bei 0° wird = 1 gesetzt, das Atomvolum des Chlors = 24,2. Die Kontraktion wird um so gröfser, je mehr die chemische Affinität steigt. Bei den Oxyden der Alkalimetalle beträgt sie 65—67%, bei den Chloriden 41—46%, bei den Bromiden 31—37%, bei den Jodiden 15—24% und bei den Sulfiden 50—52%. Der Vf. nimmt auch einen engen Zusammenhang zwischen der Bildungswärme und der Kontraktion an. (Berlin **1900**. FRIEDLÄNDER & SOHN. 16 SS. Preis 60 Pf. Eingesandt vom Vf.) BODLÄNDER.

E. Knoevenagel, *Thiele's Theorie der Partialvalenzen im Lichte der Stereochemie.* Vf. zeigt in dieser Abhandlung, dafs die von THIELE (LIEBIG's Ann. **306**. 87; C. **99**. I. 38) auf Grund der Annahme von Partialvalenzen zusammengefafsten und erklärten Erscheinungen sich auf rein mechanischem Wege ergeben, wenn man räumliche Anschauungen über das Kohlenstoffatom zu Grunde legt u. zugleich einfache Annahmen über die Bewegungen der Atome innerhalb der Moleküle macht. Bezüglich der räumlichen Anschauung über die Form der Atome schliefst sich Vf. an die von WUNDERLICH (Konfiguration organischer Moleküle. Würzburg 1886) vertretene Auffassung an. Für das Kohlenstoffatom selbst setzt auch er die Gestalt eines regulären gewöhnlichen oder sphärischen Tetraëders voraus, jedoch nimmt er nicht an, dafs sich die Affinitätseinheiten in den Ecken des Tetraëders konzentrieren, sondern macht darüber eine besondere Annahme.

Was schlechthin als chemische Affinität bezeichnet wird, ist nach Ansicht des

Vf.'s nicht das Maſs einer einheitlichen spezifischen Energieform, sondern eines Kompositums aus sehr verschiedenen Faktoren, deren Zahl, Art und Gröſse noch unbekannt, deren einer aber die Gravitation ist; u. gerade dieser Gravitationsfaktor wirkt bestimmend auf die Zahl der Affinitätseinheiten, so daſs beim C-Atom wegen dessen Tetraëdergestalt vier Maxima der Anziehung in Erscheinung treten können. Daraus ergeben sich für das C-Atom WUNDERLICH's Spekulationen über die Richtung der Valenzmaxima (vom Mittelpunkte des Tetraëders nach den Schwerpunkten der Tetraëderflächen) als notwendige Folgerung. Die Äuſserungen der Valenzen, wenigstens soweit die Gravitation in Frage kommt, sind überall am Atom vorhanden, die Maxima der Valenzwirkung freilich finden in der Richtung von dem Schwerpunkte des Tetraëders nach den Schwerpunkten der Tetraëderflächen statt; man spricht deshalb besser von einer bestimmten Richtung der Valenzmaxima als von einer solchen der Valenzen.

Die Vorstellungen, die man sich über die Natur der Bewegung der Atome im Molekül bisher schon gemacht hat, behalten im wesentlichen bei der entwickelten Anschauung des Vf.'s ihre Geltung, wenn sie auch nach mancher Richtung hin ergänzt werden muſsten. Die von den C-Atomen im Molekül bei den verschiedenen Arten ihrer Bindung ausgeführten Bewegungen stellt man sich in der Regel um Lagen stattfindend vor, welche die Mittelstellung der Bewegungsart der C-Atome angeben. Für die Veranschaulichung am Modell (zum leichteren Verständnis der entwickelten Anschauungen bedient sich der Vf. sphärischer Tetraëder, die mit Hilfe einer vom Mechaniker P. STOÉ, Heidelberg, gelieferten Zange aus siegellackähnlicher M. geformt werden) darf man sich die Atome in diesen Lagen vorübergehend in Ruhe vorstellen, bei chemischen Rkk. u. bei der Beurteilung der Eigenschaften der Körper aber darf ihre Bewegungsart im Molekül nicht auſser Acht gelassen werden. Nur bei Berücksichtigung der Eigenart der Bewegungen der Atome lassen sich manche bisher unerklärliche Erscheinungen, die THIELE durch die Annahme sog. Partialvalenzen zu erklären versuchte, von den entwickelten stereochemischen Anschauungen aus, als notwendige Folgerungen derselben entwickeln. Wie der Vf. dies nach einer Erörterung der Bindungs- u. Bewegungsarten der C-Atome innerhalb der Molekel, im einzelnen durchführt, muſs im Original nachgelesen werden. (LIEBIG's Ann. **311**. 194—240. 7/6. [1/3.].) HELLE.

Johannes Thiele, *Über die räumliche Deutung der Partialvalenzen.* Die Abhandlung von KNOEVENAGEL (s. vorst. Ref.) hat dem Vf. im Manuskript vorgelegen, so daſs es ihm möglich war, einige Bemerkungen daran zu knüpfen. Er faſst sein Urteil dahin zusammen, daſs die Anschauung von KNOEVENAGEL zwar in vieler Hinsicht die Eigenschaften der ungesättigten Körper recht gut erkläre, daſs sie aber nicht gänzlich befriedige, weil vor allem die Voraussetzungen des KNOEVENAGEL-WUNDERLICH'schen Modelles nicht haltbar sind, und weil, auch wenn man darüber hinwegsehe, die Anwendung des Modelles auf die aromatischen Verbb. den Charakter derselben nicht ausreichend wiedergebe. Wegen der Begründung dieses Urteils muſs ebenfalls auf das Original verwiesen werden. (LIEBIG's Ann. **311**. 241—55. 7/6. [4/3.] München. Chem. Lab. der Kgl. Akad. d. Wiss.) HELLE.

Anorganische Chemie.

C. Malus, *Untersuchung über die Viskosität des Schwefels bei Temperaturen, die über der des Maximums der Viskosität liegen.* Bezeichnet man mit S_1 den S, der 10 Minuten, mit S_2 den S, der über 3 Stunden auf 357° erhitzt war, mit τ' die Zeit, während der der S im überschmolzenen Zustand geblieben war, und mit Δ die Zeit, welche nötig war, um den überschmolzenen S in einer Schicht von 1 cm Höhe in

Form von Prismen zum Erstarren zu bringen, so lassen sich die Resultate der vorliegenden Unters. wie folgt ausdrücken. Der Wert Δ für S_1 bei 100° hängt von der Schnelligkeit und der Temperatur der Abkühlung, weiter von τ' ab; er fällt, wenn τ' steigt, und zwar bis zu dem Wert 5,25 Sek., welchen er in 5—6 Stunden erreicht, und den er dann für immer behält. S_1, anfänglich zähe, ist also später völlig flüssig. Den Grenzwert für Δ besitzt S_2 von 100° ab; dieser S ist flüssig von Anfang an, und der Wert Δ ist für ihn unabhängig von der Schnelligkeit und der Temperatur der Abkühlung und von τ'. — Für den Übergang des S von S_1 zu S_2 waren, wenn die Verss. anstatt bei 357° bei 300° ausgeführt wurden, mindestens 12 Stunden erforderlich; der Grenzwert für Δ von S_1 ist noch gleich dem Wert Δ von S_2 und bei 100° = 5,25 Sek. Bei 448° erfolgt der Übergang von S_1 zu S_2 in einigen Minuten; der Wert Δ dieses S ist bei 100° noch = 5,25 Sek.

Der S wird, wie bei 360°, so auch bei 100° durch längeres Verweilen bei dieser Temperatur flüssig, indessen bleibt die Fähigkeit, wieder in den zähflüssigen Zustand zurückzukehren, dem S erhalten, der seine Viskosität bei 100° verloren hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1708—10. [18/6.*] Bordeaux. Phys. Lab. der Fakultät d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

G. Hinrichs, *Über das wahre Atomgewicht des Bors.* Vf. erhielt bei Anwendung seiner allgemeinen Methode zur Berechnung der Atomgewichte (C. r. d. l'Acad. des sciences **116**. 695; C. **93**. I. 809) auf den von H. GAUTIER gefundenen Wert 11,016 (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 595 u. 678; C. **99**. II. 1042 u. 1092) die Zahl 11,004, während der wirkliche Wert genau 11 sein sollte. Er schließt daraus, daß in den von GAUTIER bei der Berechnung benutzten deutschen Atomgewichten einige Fehler enthalten seien, auf die er später zurückkommen wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1712—14. [18/6.*].) DÜSTERBEHN.

P. Villard, *Über die Durchdringlichkeit der geschmolzenen Kieselsäure für Wasserstoff.* Geschmolzene SiO_2 ist bei Rotglut, wie das Platin, jedoch in geringerem Grade, für H durchlässig. Diese Durchdringlichkeit nimmt bedeutend zu, wenn die Temperatur den Punkt erreicht, wo die SiO_2 erweicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1752—53. [25/6.*] Chem. Lab. d. École Normale sup.) DÜSTERBEHN.

Dufour, *Über die Widerstandsfähigkeit der geschmolzenen Kieselsäure gegen plötzliche Temperaturschwankungen.* Vf. bestätigt die Schlüsse, die LE CHATELIER (S. 160) aus dem geringen Ausdehnungskoeffizienten der Kieselsäure in bezug auf die Widerstandsfähigkeit dieser Substanz gegen plötzliche Temperaturänderungen gezogen hat. Man kann eine Röhre aus geschmolzenem Quarz so stark erhitzen, wie man will, und sie darauf in k. W. werfen, ohne daß sie dadurch die geringsten Risse erhält. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1753—54. [25/6.*] Phys. Lab. d. École Normale.) DÜSTERBEHN.

F. Baldy, *Zur Untersuchung von Aluminium und Zink nach Lösung in Salzsäure.* Vf. löst das Metall in einem 200 ccm Kölbchen mit flachem Boden, das durch einen dreifach durchbohrten Stopfen geschlossen wird. In einer Bohrung befindet sich ein bis auf den Boden reichendes Glasrohr mit Hahn, durch welches entkohlensäuerte Luft eingeführt werden kann. In die zweite Bohrung ist ein durch Glashahn verschließbarer Glastrichter eingesetzt, durch welchen die S. zugegeben wird. Die dritte Bohrung trägt einen ALLIHN'schen Kühler. 0,5—1 g Substanz werden im Kölbchen mit 40 ccm W. versetzt, 10 ccm einer Mischung von 8 Vol. HCl, D. 1,020 und 2 Vol. Salpetersäure, D. 1,334, zulaufen gelassen und aufgekocht. Die HCl-Dämpfe werden durch zwei U-Rohre mit Ferrosulfatfüllung zurückgehalten, die entwickelte CO_2 in zwei WILL-WARENTRAPP'schen Röhren mit Zuckerkalkfüllung absorbiert. Den Beschluß macht zur Abhaltung äußerer CO_2 ein LIEBIG'scher Kugelapparat.

Der unl. Rückstand besteht aus SiO_2 und eventuell Graphit. Zur Bestimmung der CO_2 filtriert man den Inhalt der Zuckerkalkrohre, wäscht das Filter gut aus und titriert den Nd. von kohlensaurem Kalk. Das Filtrat vom Unl. teilt man, fällt in einem Teil durch Soda sämtliche Metalle aus und bestimmt in einem Teile des Filtrats die Schwefelsäure, aus welcher man den Schwefelgehalt der Probe berechnet. In einem anderen Teile des letzten Filtrats bestimmt man As und P.

Bei Unters. von Aluminium trennt man dieses von Fe durch KOH und bestimmt es als Phosphat in Ggw. von Ammonacetat. Bei Unters. von Zink fällt man Fe und Pb durch NH_3 und trennt Zn und Cd durch KOH, fällt letzteres dann als Carbonat und wägt es als CdO. Zn wird aus salzsaurer Lsg. als Carbonat gefällt und als ZnO gewogen. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 201—5. 15/6.) Woy.

W. Muthmann und **L. Stützel**, *Über Cerisulfate.* Um die offenbar ungenauen Angaben über die *Cerisulfate* aufzuklären, bereiteten Vff. eine Lsg. von Cersulfat, indem sie sehr reines Ceriammoniumnitrat mit Ammoniak fällten u. das Hydroxyd in konz. H_2SO_4 lösten. Die tiefbraunrote Lsg. wurde verdampft und der Rückstand aus W. umkrystallisiert. Dabei wurde immer das gelbe, in W. mit rein gelber Farbe l. Salz zuerst erhalten, und dann erst schossen (nicht aus allen Lsgg.) grofse, rotbraune Krystalle an, welche von reinem W. sofort unter Abscheidung basischer unl. Verbb. zers. wurden.

Die Analyse des gelben Salzes bestätigte die bereits von anderer Seite aufgestellte Formel eines Cerisulfates, $Ce(SO_4)_2 + 4H_2O$, diejenige des roten Salzes zeigte, dafs ein Doppelsalz des gelben Cerisulfats mit farblosem Cerisulfat vorliegt, entsprechend der Formel $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 2Ce(SO_4)_2 \cdot 20H_2O$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1763—65. 25/6. [5/6.] München.) Ruff.

Fonzes-Diacon, *Über die Eisenselenide.* Durch Einw. von Selendämpfen oder H_2Se auf rotglühendes Fe entsteht langsam *Ferroselenid*, FeSe, als geschmolzene, nicht krystallinische M., die etwas überschüssiges Se enthält. Letztere Beimengung kann man entfernen, wenn man die M. in einem H-Strom auf helle Rotglut erhitzt. H_2Se reagiert bei Dunkelrotglut auf Fe_2O_3 unter B. von *Ferriselenid*, Fe_2Se_3, welches in Form eines graublauen, krystallinischen Pulvers erhalten wird. Beim Überleiten von H_2Se über $FeCl_3$ oder Fe_3O_4 bei heller Rotglut entstehen, je nach der Reaktionstemperatur, *Eisenselenide* von der Zus. Fe_3Se_4 oder Fe_7Se_8. Durch Einw. von H_2Se, verd. mit N, auf $FeCl_2$ unterhalb Dunkelrotglut wird *Eisendiselenid*, $FeSe_2$, gebildet. Die Darst. eines Eisensubselenids gelang nicht. — Die Eisenselenide werden von konz. HCl oder gasförmiger HCl um so schwerer angegriffen, je mehr Se sie enthalten; $FeSe_2$ ist unangreifbar. Rauchende HNO_3 verwandelt die Selenide in Selenite, Cl zers. sie ziemlich leicht, O überführt sie in Fe_2O_3 und SeO_2, H reduziert sie bei hoher Temperatur zu Ferroselenid. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1710—12. [18/6.*].) Düsterbehn.

Franz Faktor, *Über die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Bleisalze.* (Fortsetzung von S. 67.) Eine konz., h. Natriumthiosulfatlsg. ruft in einer sd. Lsg. von Bleinitrat einen weifsen Nd. hervor (J. pr. Chem. **67**. 177 und Liebig's Ann. **96**. 241), der auch durch längeres Kochen der Fl. nicht in schwarzes Bleisulfid übergeht. Werden jedoch die l. Bleisalze durch NaCl in $PbCl_2$ überführt, so färbt sich der in der sd. Lsg. durch Natriumthiosulfatlsg. entstehende, weifse Nd. bei fortgesetztem Erwärmen erst gelb, dann grau und nach 12stündigem Stehen schliefslich schwarz, doch ist die Rk.:

$$PbCl_2 + Na_2S_2O_3 + H_2O = PbS + 2NaCl + H_2SO_4$$

keine vollständige. Benutzt man dagegen zur Umwandlung der Bleisalze in $PbCl_2$

NH_4Cl anstatt NaCl, so entsteht in der sd. Bleisalzlsg. durch konz., h. Natriumthiosulfatlsg. sofort eine quantitative Fällung von schwarzem, schwerem PbS. (Pharm. Post **33**. 355. 17/6.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Paul Sabatier und **J. B. Senderens**, *Hydrogenation des Äthylens in Gegenwart verschiedener reduzierter Metalle.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1358 und **130**. 1559 u. 1628; C. **97**. II. 257 u. **1900**. II. 168.) Beim Überleiten eines Gemisches von Äthylen und H über frisch reduziertes Co beobachtet man bereits in der Kälte eine geringe Rk., die jedoch bald aufhört, weil sich das Co mit einer dünnen Schicht Kohlenstoff bedeckt. Erhitzt man dagegen das Co auf 100—150°, so verläuft die Rk. lange Zeit hindurch recht lebhaft; sie verlangsamt sich auch bei dieser Temperatur durch Kohlenstoffabscheidung allmählich. Flüssige Kondensationsprodd. werden nicht gebildet, jedoch zeigt der Geruch des austretenden Gasgemisches die Ggw. einer gewissen Menge von höheren Methankohlenwasserstoffen an. Wird das Co über 300° erhitzt, so scheiden sich in den kälteren Teilen des Rohres kleine Mengen von flüssigen Methankohlenwasserstoffen ab, und das austretende Gas enthält neben Äthan und H unverändertes Äthylen und Methan.

Das Fe, selbst wenn es unterhalb 400° reduziert wurde, ruft bedeutend schwerer eine Hydrogenation des Äthylens hervor, als das Co. Eine Rk. tritt erst oberhalb 180° ein, sie verlangsamt sich um so mehr, je stärker sich das Metall mit Kohlenstoff bedeckt. Selbst bei einem grofsen Überschufs an H bleibt bei Ggw. von Fe mehr als die Hälfte des Äthylens unverbunden. — Reduziertes Cu, welches bei 130° die Hydrogenation des Acetylens herbeizuführen im stande ist, bringt eine Mischung von H u. Äthylen nicht vor 180° in Rk. Unterhalb 300° tritt eine B. von flüssigen Kondensationsprodd. nicht ein. Es bildet sich Äthan ohne wesentliche Beimengung von Methan und höheren Methan-, bezw. Äthylenkohlenwasserstoffen. Eine Abscheidung von Kohlenstoff findet nicht statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1761—64. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

Chavastelon, *Über die krystallinischen Verbindungen des Acetylens mit Kupferchlorür und Chlorkalium.* Eine Umwandlung der farblosen Krystalle in die gelben (S. 168) tritt ferner ein: 1. wenn man die nach einander mit A. von 85 und 95% und mit Ä. gewaschenen, farblosen Krystalle mit Ä. behandelt. Die Krystalle werden oberflächlich gelb und verwandeln sich beim Schütteln der M. nach und nach vollständig in eine gelbe, flockige Substanz. Der Ä. entzieht hierbei dem Salz die Hälfte des Acetylens und Spuren von Cu_2Cl_2; — 2. wenn man unter Luftabschlufs die farblosen Krystalle mit der ursprünglichen, sauren Kupferchlorürchlorkaliumlsg. behandelt. Hierbei gehen die farblosen Krystalle mit gelber Farbe in Lsg., u. gelbe Krystalle scheiden sich aus der (z. B. bei 22° gesättigten) Lsg. beim Abkühlen (auf 13°) ab, desgleichen, wenn man die gesättigte Lsg. mit überschüssigen, farblosen Krystallen schüttelt. — Die Analyse der *farblosen Verbindung* führte zu der Formel $C_2H_2(Cu_2Cl_2)_2KCl$, die der *gelben Verbindung* zu der Formel $C_2H_2[(Cu_2Cl_2)_2KCl]_2$. Ä. entzieht, wie bereits erwähnt, den farblosen Krystallen die Hälfte ihres Acetylens. Beide Salze lassen sich ohne Zers. in einer CO_2-Atmosphäre trocknen. Die gelben Krystalle sind in verd. HCl leichter l. als die farblosen, durch W. werden beide zu $C_2H_2 \cdot Cu_2Cl_2 \cdot Cu_2O$ zers., NH_3 bildet Acetylenkupfer. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1764—66. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

K. Elbs und **O. Brunner**, *Untersuchungen über die elektrolytische Oxydation fetter Alkohole.* Es wurde unter Anwendung von Anoden aus blankem Platin, aus

platiniertem Platin oder aus Bleisuperoxyd die Oxydation von Alkoholen in Lagg. in 5—10%ig. Schwefelsäure untersucht. *Methylalkohol* giebt bei einer Stromdichte D_{100} von 3,75 Ampère auf 100 qcm bei 30° u. Anwendung einer blanken Platinanode in einer 16%ig. Lag. über 80% Stromausbeute an Formaldehyd. Die Konzentration der Schwefelsäure ist ohne Einfluſs. Erniedrigung der Temperatur verringert die B. des Aldehyds u. steigert die B. von Ameisensäure u. Kohlenoxyd. An der platinierten Anode ist die Formaldehydbildung kleiner und noch kleiner am Bleisuperoxyd. Bei letzterem überwiegt fast durchweg die Kohlensäure den Aldehyd. Ameisensäure tritt immer nur in geringer Menge auf, am reichlichsten an blankem Platin. Kohlenoxyd tritt nur an letzterem auf. Bei der Oxydation des *Äthylalkohols* ist an einer blanken Platinanode Essigsäure das Hauptprod., Acetaldehyd Nebenprod. Kohlenoxyd tritt bei der Elektrolyse der Essigsäure nicht auf. Die übrigen Verhältnisse sind ähnlich wie bei Methylalkohol. Noch mehr tritt die B. des Aldehyds bei der Oxydation des *Propylalkohols* zurück. Propionsäure ist immer Hauptprod., CO und CO_2 fehlen fast ganz. *Isopropylalkohol* liefert bis 70% Aceton; daneben Essigsäure, Ameisensäure u. Kohlensäure in schwankenden Mengen. *Gärungsamylalkohol* liefert als Hauptprod. Isovalerianaäure. Isovaleraldehyd tritt wenigstens bei gröſseren Stromdichten nicht auf. Auch ohne Strom oxydiert das Bleisuperoxyd den Alkohol zu Isovalerianaäure. Die letztere oxydiert sich an der Anode leicht zu Kohlensäure. (Z. f. Elektrochemie 6. 604—9. 21/6. Gieſsen.) BODLÄNDER.

De Forcrand, *Über die Acidität der Alkohole.* Der Einfluſs des Kohlenstoffs und Wasserstoffs auf den thermischen Wert der OH-Gruppe ist vom Vf. kürzlich (S. 160) für C zu +3,01 und für H zu −2,88 gefunden worden, woraus sich der Einflufskoeffizient für CH zu +0,13, für CH_2 zu −2,75 und für CH_3 zu −5,63 ergab. Wenn man diese Koeffizienten mit ihrem Vorzeichen zu dem Wert +34,07 der OH-Gruppe hinzurechnet, so sollte man für die verschiedenen AA. denselben Aciditätswert erhalten, wie er durch das Experiment gefunden wird. Thatsächlich aber fielen die Aciditätswerte zu niedrig aus, und nach der Rechnung:

$$CH_3-(CH_2)n-OH \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +28{,}44 - n \times 2{,}75$$

besäfse der A. C_{11} überhaupt keine Acidität mehr. Man mufs also annehmen, dafs, wenigstens in den offenen Ketten, der Einfluſs eines jeden Atoms oder Radikals um so stärker abnimmt, je weiter es von der OH-Gruppe entfernt ist. Vf. hat in dieser Hinsicht die Malonsäure und Bernsteinsäure einerseits und das Trimethylcarbinol andererseits untersucht und auf Grund der Ergebnisse dieser Unters. folgenden Satz aufgestellt: Verbindet sich eine charakteristische Gruppe mit Atomen oder Radikalen zu einer offenen Kette, so ist der Einfluſs dieser Atome oder Radikale nicht gröſser, als $\frac{0{,}56}{n}$ des normalen Einflusses, wobei n den Platz angiebt, den diese Atome oder Radikale in der Kette, von der charakteristischen Gruppe aus gerechnet, einnehmen.

Nach dieser Regel erhält man für die n. einatomigen AA. folgende Werte: CH_3OH = +29,71, C_2H_5OH = +28,17, C_3H_7OH = +28,02, C_4H_9OH = +27,93, $C_5H_{11}OH$ = +27,89. Diese Reihe wird mit etwa +27,85 ihren Grenzwert erreicht haben. Die beiden ersten sekundären AA., C_3 und C_4, erhalten nach der gleichen Regel die Werte +27,90 und +27,75. Der Grenzwert für diese Reihe wird bei etwa +27,60 liegen. Für das Trimethylcarbinol berechnet sich der Wert +27,62. Die Acidität der drei isomeren AA. C_4, — +27,93, +27,75, +27,62 — fällt also vom primären zum tertiären A., während die charakteristischen Alkoholgruppen, für sich betrachtet, — $-CH_2OH$ = 31,32, $=CHOH$ = +34,20, $\equiv COH$ = 37,08 — eine steigende Acidität besitzen. Der mittlere Wert für Glycerin berechnet sich zu +32,28. Der Erythrit erhält nach der gleichen Regel den Wert +32,76. Diese Werte sind etwas höher, als diejenigen der einatomigen, n. AA., was mit den Neu-

tralisationswärmen gut übereinstimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1758—61. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

E. E. Blaise, *Über die α,β-Dimethylglutolaktonsäuren.* Als Ausgangsmaterial für die Darst. der α,β-Dimethylglutolaktonsäuren diente die *β-Methyllävulinsäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$, erhalten durch Verseifung des α,α-Methylacetylbernsteinsäureesters. Die β-Methyllävulinsäure bildet ziemlich schwer ein *Semicarbazon*, F. 197° unter Zers.; wird zum Zweck der Erzielung einer besseren Ausbeute an Semicarbazon die Reaktionsmasse längere Zeit erhitzt, so entsteht durch Zers. des Semicarbazons die *Säure* $COOH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3) : N \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$. — Durch Kondensation der β-Methyllävulinsäure mit HCN entsteht ein Gemisch der isomeren *Nitrile*, $CH_3 \cdot \overline{C(CN) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$, Fl., Kp_{35}. 144 bis 150°, geht durch Verseifung mit konz. HCl in ein Gemisch der entsprechenden isomeren SS. über. Dieses Säuregemisch ist anfangs flüssig, verwandelt sich aber allmählich durch Abscheidung von Krystallen in eine halbfeste M. Der feste Bestandteil dieser M., die *trans-α,β-Dimethylglutolaktonsäure*:

$$CH_3 \cdot \overline{C(COOH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$$

wird durch Krystallisation aus einer Mischung von Bzl. und absolut. A. gereinigt, F. 142°, ll. in W., swl., in k. Bzl., leichter in Chlf.; die aus wss. Lsg. abgeschiedenen Krystalle schließen mechanisch W. ein. Das Bleisalz, weiße Nadeln, F. 212—214°, ist wasserfrei.

Die von der trans-Modifikation abgetrennte Fl., die *cis-α,β-Dimethylglutolaktonsäure*, wird in das Bleisalz verwandelt, dieses durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigt und sodann durch H_2S zers. Farblose Fl., Kp_{15}. 193—195°. Das Bleisalz enthält 1 Mol. W., schm. bei 140—145°, wasserfrei bei 181—183° und ist in W. leichter l., als das Bleisalz der trans-Modifikation. — Wird die flüssige S. mit Chinolin und W. 6 Stunden im Rohr auf 180° erhitzt, so lagert sie sich in die trans-Modifikation um. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1716—19. [18/6.*] Lille. Fakultät d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

Otto Ruff u. Gerhard Ollendorff, *Abbau der d-Galaktose und von Milchzucker. (d-Lyxose und Galaktoarabinose.)* Die Abbauversuche in der Zuckergruppe von RUFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3672; C. **1900**. I. 329) fortsetzend, haben Vff. die Oxydation der d-Galaktose und des Milchzuckers unternommen.

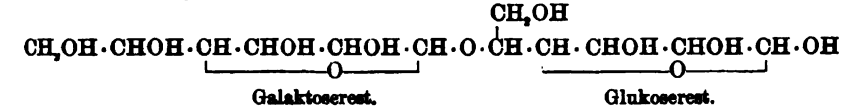
Bei der Oxydation der *d-Galaktose*, resp. der d-Galaktonsäure entsteht *d-Lyxose*; dieselbe haben WOHL und LIST (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3101; C. **98**. I. 372) gleichfalls aus Galaktose dargestellt. Infolge ihres einfacheren Verfahrens konnten die Vff. den Zucker in größeren Quantitäten gewinnen und durch Reinigen nach ihrem Verf. über das Benzylphenylhydrazon **krystallisiert** erhalten. Ebenso gelang es ihnen, die d-Lyxose in krystallisierten *d-Arabit* überzuführen u. damit deren Beziehungen zu der übrigen Zuckergruppe sicher zu stellen.

d-Lyxose, $C_5H_{10}O_5$. Aus galaktonsaurem Kadmium, durch Fällen des Kadmiums mit H_2S, Neutralisieren der kochendheißen Lsg. mit $CaCO_3$ und Oxydation der Lsg. des Ca-Salzes mit H_2O_2 und Ferriacetat. (RUFF bemerkt hierbei besonders, daß bei all' diesen Oxydationen stets auf 1 Mol. S. $1^1/_2$ Atome O verwendet werden.) Der Zucker krystallisiert aus einer alkoh.-äth. Lsg. nach dem Impfen in einer Ausbeute von 20—25% der Theorie in monoklinen, farblosen und stark lichtbrechenden Krystallen. F. 101°, sintert bei 99°. Er zeigt Multirotation, anfangs $[\alpha]_D = -3°$, nach 24 Stunden konstant $[\alpha]_D = -13{,}9°$; er reduziert FEHLING'sche Lsg. (1 mg Lyxose = 1,739 mg Cu), ist ll. in W. und l. in ca. 40 Tln. absolutem A. und gärt nicht. — *d-Lyxosebenzylphenylhydrazon*, $C_{18}H_{22}N_2O_4$. Durch Eindampfen einer verd.

alkoh. (ca. 40% A.), mit der berechneten Menge Benzylphenylhydrazin versetzten Rohlyxoselösung im Vakuum. Feine weiße Nadeln mit 1 Mol. H_2O. F. 116°. Aus absolutem A. harte Prismen, F. 128°, aus Bzl. mit Krystallbenzol $[\alpha]_D = +26{,}39°$. Wird durch h. Formaldehydlsg. zu d-Lyxose gespalten. Außerdem wurden dargestellt das Phenylosazon, das Lyxonsäurelakton u. der d-Arabit. Die Verbb. zeigten durchweg die ihnen zukommenden Eigenschaften. Ein Methyllyxosid ließ sich nicht erhalten; das *Amylmerkaptal* läßt sich nicht umkrystallisieren.

Der *Milchzucker* ist nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2988; C. **94**. II. 1044) ein acetal- oder glukosidartiges Anhydrid von 1 Mol. Glucose mit 1 Mol. Galaktose, der Art, daß die Glucose ihre Aldehydgruppe noch unverändert enthält, während die Galaktose die ihre bei dieser Kondensation eingebüßt hat. Da LOBRY DE BRUYN und ALBERDA VAN EKENSTEIN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 147; C. **99**. I. 1210) jüngst zu einem anderen Schlusse gekommen sind, so sollte die Oxydation des Milchzuckers neues Material für die von E. FISCHER angenommene Konstitution liefern und dieselbe weiter aufklären, indem durch successive Wegnahme von 1 C-Atom nach dem anderen von der Aldehydgruppe aus die Stelle bestimmt werden sollte, an der die acetal- oder glukosidartige Bindung eine weitere Wegnahme von C-Atomen unmöglich macht.

Es gelang den Vff., durch Oxydation des laktobionsauren Calciums zunächst ein C-Atom des Milchzuckers wegzunehmen, und ein aldehydartiges Disaccharid mit 11 C-Atomen — die *Galaktoarabinose* — zu isolieren, welche einerseits ein Osazon liefert und andererseits bei der Hydrolyse d-Galaktose und d-Arabinose giebt. Durch diese Osazonbildung ist nun nachgewiesen, daß im Molekül des Milchzuckers mindestens zwei intakte sekundäre Alkoholgruppen neben der Aldehydgruppe enthalten sind (—CHOH—CHOH—CHO), während das Resultat der Hydrolyse von neuem den Beweis liefert, daß die Aldehydgruppe dem Glukoserest angehört. Dadurch wird die Zahl der möglichen Milchzuckerformeln auf sechs beschränkt, von denen hier eine gegeben sei:



Im weiteren oxydierten Vff. auch die von FISCHER und BEENSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2484; C. **94**. II. 759) dargestellte *Galaktosidogluconsäure* und stellten fest, daß ihr wegen ihres gänzlich verschiedenen Verhaltens eine von der Laktobionsäure durchaus verschiedene Konstitution zukommen muß.

Galaktoarabinose, $C_{11}H_{10}O_{10}$. Aus krystallisiertem, *laktobionsaurem Calcium*, für dessen Darst. Vff. eine Vorschrift geben, H_2O_2 u. Ferriacetat. Der Zucker, welcher vermittelst seines Benzylphenylhydrazons isoliert wurde, bildet einen farblosen, FEHLING'sche Lsg. reduzierenden, rechts drehenden Sirup. Er liefert ein Benzylphenylhydrazon u. ein Osazon. — *Osazon der Galaktoarabinose*, $C_{23}H_{30}N_4O_8$. Darst. Durch Erhitzen des Zuckers mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. während 1 Stde. im Wasserbade, und Krystallisierenlassen der alkoh.-äth. Lsg. des ausgeschiedenen Öles. Harte Krystallkrusten, ll. in A., l. in k. W. u. Essigäther; unl. in Ä. F. 236 bis 238°. Drehungsvermögen wurde nicht beobachtet. — *Benzylphenylhydrazon der Galaktoarabinose*, $C_{24}H_{32}N_2O_4$. Aus der alkoh. Rohzuckerlsg. und 1 Mol. Benzylphenylhydrazin durch gelindes Erwärmen und Zusatz von Ä. Weißes Krystallpulver, l. in W. und A., wl. in Aceton und Essigäther, unl. in Bzl. und PAe. F. 223°. $[\alpha]_D = -23{,}7°$. Das Hydrazon liefert, mit Formaldehyd gespalten, den freien Zucker. — Der Zucker wird durch vierstündiges Erhitzen mit verd. H_2SO_4 in d-Arabinose u. d-Galaktose hydrolysiert, die vermittelst des d-Arabinosebenzylphenylhydrazons nach

dem Verf. der Vff. getrennt u. beide in Substanz nachgewiesen wurden. — *Glyoxalbenzylphenylosazon* trat stets als Nebenprod. auf bei der Darst. der oben beschriebenen Hydrazone, $C_{28}H_{26}N_4$. Hellgelbe Nadeln. F. 197,5°.

Zum Schluſs weiſsen die Vff. darauf hin, daſs zwar nicht d-Lyxose, aber wohl l-Lyxose in der Natur sich mittels des Benzylphenylhydrazons finden lassen könnte, und daſs das von LIPPMANN beschriebene Galaktoaraban d-Galaktose u. l-Arabinose lieferte, also bei der Spaltung mit Enzymen vielleicht ein obiger Galaktoarabinose isomeres Prod. liefern könnte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1798—1810. 25/6. [11/6.] I. Chem. Lab. Univ. Berlin.) RUFF.

Alfred Einhorn, *Über neue Arzneimittel.* 2. Abhandlung. IV. Über die Glykokollverbindungen der Ester aromatischer Amido- und Amidooxysäuren von **Alfred Einhorn** und **Max Oppenheimer**. Die Salze der Orthoforme besitzen wie die Ester selbst (s. Abh. I; S. 184) die Fähigkeit, lang anhaltende Lokalanästhesie zu erzeugen, doch sind sie, da sie in Lsg. sauer reagieren, zu subkutanen Injektionen nicht zu verwerten. Die zu ihrem Ersatze dargestellten Glykokollverbb. liefern zwar neutral reagierende Salze, doch ist deren Anästhesierungsvermögen weit schwächer als dasjenige ihrer Muttersubstanzen. Dagegen reagiert das Chlorhydrat der Diäthylglykokollverb. des 5-Amido-2-oxybenzoësäuremethylesters, das *Nirvanin* der Höchster Farbwerke, nicht nur neutral, sondern es erzeugt auch Anästhesie, die sogar von längerer Dauer ist als die durch Cocaïn bewirkte; dabei ist es bedeutend weniger giftig als dieses und hat zugleich antiseptische Eigenschaften.

Chloracetylverbindungen der Ester der aromatischen Amido- und Amidooxysäuren. Darst. durch mehrstündiges Kochen der in Bzl. gel. oder suspendierten Amidoester mit geringem Überschusse von Chloracetylchlorid bis zum Aufhören der HCl-Entw. *Chloracetylanthranilsäuremethylester*, $C_6H_4(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl)^2\cdot COOCH_3{}^1$. Feine Nadeln (aus absol. A.), F. 98—99°, ll. in Bzl., Ä. und Chlf. — *Chloracetyl-m-amidobenzoësäuremethylester*, $C_6H_4(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl)^3\cdot COOCH_3{}^1$. Schwach braun gefärbte Kryställchen (aus verd. A.), F. 98—99°, ll. in Bzl. und A. — *p-Amidobenzoësäuremethylester.* Glimmerähnliche Blättchen (aus h. W.), F. 112°. — *Chloracetyl-p-amidobenzoësäuremethylester.* Derbe weiſse Krystalle (aus absol. A.), F. 138°, wl. in Bzl. — *Chloracetyl-m-amidoxymmtsäuremethylester*, $C_6H_4(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl)^3\cdot CH:CH\cdot COOCH_3{}^1$. Feine Nädelchen (aus A.), F. 122°, l. in Bzl. — *p-Amidoxymmtsäuremethylester.* B. sowohl aus p-Nitrozimmtsäuremethylester durch Reduktion mittels $SnCl_2$-HCl-Eg.-Lsg., als auch direkt aus p-Amidozimmtsäure durch Methylalkohol und HCl. Goldbraune, prismatische Nadeln (aus Bzl.), F. 128—129°. — *Chloracetyl-p-amidoxymmtsäuremethylester.* Hellbraune Nadeln oder Blättchen (aus absol. A.), F. 155—156°, unl. in Ä. — *Chloracetylamido-o-oxybenzoësäuremethylester*, $C_6H_3(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl)^5\cdot(OH)^2\cdot COOCH_3{}^1$. Feine Nädelchen (aus A.), F. 106°. — *5-Chloracetylamido-o-oxybenzoësäuremethylester*, $C_6H_3(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl)^5\cdot(OH)^2\cdot COOCH_3{}^1$. Derbe Krystalle (aus A.), F. 157°; liefert beim Kochen mit Sodalsg. *5-Chloracetylamido-o-oxybenzoësäure*, grau gefärbte, 1 Mol. H_2O haltende Kryställchen (aus Eg.), F. 233—234° (Zers.). — *5-Chloracetylamido-o-oxybenzoësäureäthylester.* Weiſse Nädelchen (aus A.), F. 131,5°, ll. in Bzl. — *p-Chloracetylamido-m-oxybenzoësäuremethylester*, $C_6H_3(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl)^4\cdot(OH)^3\cdot COOCH_3{}^1$. Feine Nadeln (aus A.), F. 187—188°, unl. in Bzl. — *m-Chloracetylamido-p-oxybenzoësäuremethylester.* Feine Nädelchen (aus A.), F. 191—192°.

Zur Einwirkung der Amine auf die Chloracetylverbindungen der Ester aromatischer Amido- und Amidooxysäuren ist zu bemerken, daſs die Chloracetylamido-o-oxysäureester dabei neben den Glykokollverbb. durch HCl-Abspaltung auch die entsprechenden Ketomorpholincarbonsäureester liefern, die wie das Ketomorpholin selbst (WHEELER und BARNES, Amer. Chem. J. **20**. 555; C. **98** II. 540) vielleicht in zwei tautomeren Formen reagieren.

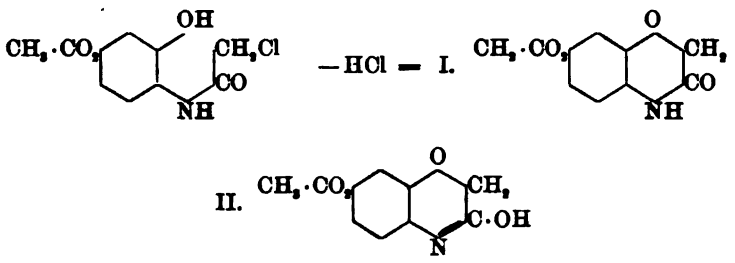
Glykokollanthranilsäuremethylester, $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CH_2NRR_1)^2 \cdot COOCH_3^1$. *Methylglykokollanthranilsäuremethylester.* Goldgelbes Öl; Chlorhydrat, F. 202°. — *Äthylglykokollanthranilsäuremethylester.* Farbloses Öl; Chlorhydrat, F. 191° (Zers.). — *Dimethylglykokollanthranilsäuremethylester.* Farbloses Öl. Bromhydrat, F. 195° (Zers.); reagiert in wss. Lsg. sauer. — *Diäthylglykokollanthranilsäuremethylester.* Farblos, ölig; Bromhydrat, F. 120°.

Glykokoll-m-amidobenzoësäuremethylester, $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CH_2NRR_1)^3 \cdot COOCH_3^1$. *Äthylglykokoll-m-amidobenzoësäuremethylester.* Farbloses, allmählich zur Krystallmasse, F. 68—69°, erstarrendes Öl; Chlorhydrat, F. 193—194°. — *Diäthylglykokoll-m-amidobenzoësäuremethylester.* Farblos, ölig; Chlorhydrat, F. 177°.

Glykokoll-p-amidobenzoësäuremethylester, $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CH_2NRR_1)^4 \cdot COOCH_3^1$. *Methylglykokoll-p-amidobenzoësäuremethylester.* Feine Nädelchen (aus Essigester), F. 108—109°, unl. in Ä.; Chlorhydrat, F. 225—226°. — *Äthylglykokoll-p-amidobenzoësäuremethylester.* Glimmerglänzende Blättchen (aus verd. A.), F. 101 bis 102°, wl. in Ä.; Chlorhydrat, F. 218°. — *Diäthylglykokoll-p-amidobenzoësäuremethylester.* Lange Nadeln (aus verd. A.), F. 59—60°; Chlorhydrat, F. 186—187°, hygroskopisch; Bromhydrat, F. 170,5°.

Diäthylglykokoll-m-amidoximmtsäuremethylester, $C_6H_4[NH \cdot CO \cdot CH_2N(C_2H_5)_2]^3 \cdot CH:CH \cdot COOCH_3^1$. Öl. Chlorhydrat, F. 165°. — *Diäthylglykokoll-p-amidoximmtsäuremethylester.* Zähes, nicht krystallisierendes Öl. Chlorhydrat, F. 188—189°.

Bei der Einw. von Diäthylamin auf p-Chloracetylamido-m-oxybenzoësäuremethylester (Chloracetylorthoform) entsteht hauptsächlich 2-Ketophenmorpholin-5-carbonsäuremethylester; die Ausbeute an Diäthylglykokollorthoform wird erhöht, wenn man auf das mit Pyridin gemischte Chloracetylorthoform Diäthylamin unter Eiskühlung einw. läfst. — *p-Diäthylglykokollamido-m-oxybenzoësäuremethylester*, $C_6H_3[NH \cdot CO \cdot CH_2N(C_2H_5)_2]^4 \cdot OH)^3 \cdot COOCH_3^1$. Feine Blättchen (aus verd. A.), F. 157—158°, ll. in Ä. Chlorhydrat, F. 95—96°; giebt mit $FeCl_3$ violette Färbung. — *2-Ketophenmorpholin-5-carbonsäuremethylester* I. oder II. B. nicht nur durch Einw. von Diäthylamin,



sondern auch verd. NaOH oder Pottasche auf Chloracetylorthoform. Feine Nadeln (aus Eg.), F. 253°, wl. in A. und Eg., unl. in Bzl. und Ä., l. in verd. NaOH. — *2-Ketophenmorpholin-5-carbonsäure.* Kleine, zu Drusen vereinigte Nädelchen (aus A. oder Holzgeist), F. 290°. Na-Salz Prismen, wl. in W. — *2-Ketophenmorpholin-5-carbonsäureamid.* B. aus Chloracetylorthoform und methylalkoholischem NH_3 bei 140°; mkr. weifse Blättchen (aus verd. NH_3), F. 270°, l. in w. W. und A., sowie verd. NaOH.

Auch aus dem m-Chloracetylamido-p-oxybenzoësäuremethylester entsteht bei der Einw. von Diäthylamin in der Kälte neben der Glykokollverb. ein Ketomorpholincarbonsäureester. *m-Diäthylglykokollamido-p-oxybenzoësäuremethylester.* Glimmerglänzende Blättchen (aus Aceton), F. 174,5°, ll. in Ä. u. A. Chlorhydrat erweicht zwischen 60—80°, erstarrt und schm. dann bei 162°; färbt sich mit $FeCl_3$ violett. — *2-Ketophenmorpholin-6-carbonsäuremethylester.* B. aus Chloracetylorthoform-neu und Diäthylamin,

verd. NaOH oder Pottasche; feine, verfilzte Nadeln (aus A. oder Holzgeist), F. 193 bis 194°, l. in verd. NaOH. — *2-Ketophenmorpholin-6-carbonsäure.* Zu Wärzchen vereinigte Nädelchen (aus A.), F. 285°. Na-Salz Prismen, wl. in W. — *2-Ketophenmorpholin-6-carbonsäureamid.* Weifse Blättchen (aus verd. NH_3), l. in w. A. und W., sowie verd. NaOH.

Die gröfste Neigung, durch Einw. von Diäthylamin in den entsprechenden Ketomorpholincarbonsäureester überzugehen, hat der 3-Chloracetylamido-o-oxybenzoësäuremethylester; man erhält neben dem Ketomorpholinester die Diäthylglykokollverb. nur, wenn man Diäthylamin in eine eiskalte Mischung der Chloracetylverb. mit Pyridin eintropfen läfst. — *3-Diäthylglykokollamidosalicylsäuremethylester*, $C_6H_3[NH\cdot CO\cdot CH_2N(C_2H_5)_2]^3\cdot(OH)^2\cdot COOCH_3{}^1$. Feine, zu Flocken vereinte Nadeln, F. 41—42°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Chlorhydrat, $C_{14}H_{20}O_4N_2\cdot HCl + 2H_2O$, F. ca. 75—76°; färbt sich mit $FeCl_3$ violett. — *2-Ketophenmorpholin-4-carbonsäuremethylester.* Derbe Nadeln (aus Methylalkohol), F. 200—201°.

5-Glykokollamido-2-oxybenzoësäureester, $C_6H_3[NH\cdot CO\cdot CH_2NRR_1]^5\cdot(OH)^2\cdot COOX^1$. *5-Methylglykokollamidosalicylsäuremethylester.* Farbloses, allmählich zu Nadeln vom F. 73—74° erstarrendes Öl, ll. in A. und Ä. Chlorhydrat, F. 220° (Zers.); färbt sich in wss. Lsg. mit $FeCl_3$ violett. — *5-Äthylglykokollamidosalicylsäuremethylester.* Allmählich zur Krystallmasse, F. 58—59°, erstarrendes Öl. Chlorhydrat, F. 225,5°, ll. in W., färbt sich mit $FeCl_3$ violett. — *5-Diäthylglykokollamidosalicylsäuremethylester (Nirvanin).* Schwach gelbes, dickflüssiges Öl. Chlorhydrat, $C_{14}H_{20}O_4N_2\cdot HCl$. Nadeln (aus absol. A.), F. 185° (Zers.); färbt sich mit $FeCl_3$ violett. $C_{14}H_{20}O_4N_2,HCl\cdot AuCl_3 + H_2O$. Orangegelbe, prismatische Nadeln, F. 170 bis 171° (Zers.). $(C_{14}H_{20}O_4N_2,HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Lachsfarbener Nd., zers. sich bei etwa 210°. $C_{14}H_{20}O_4N_2,HCl\cdot HgCl_2 + H_2O$. Nädelchen (aus A.), verflüchtigt sich bei 105° unter geringer Zers. — *5-Diäthylglykokollamidosalicylsäureamid.* B. aus Nirvanin und methylalkoh. NH_3; weifse Nadeln (aus Bzl.), F. 144°; vermag nicht komplette Anästhesie zu erzeugen. — *5-Diäthylglykokollamidosalicylsäureäthylester.* Nicht krystallisierendes Öl. Chlorhydrat feine Nadeln (aus absol. A.), F. 198,5°; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. violett. (Liebig's Ann. **311**. 154—78. 7/6. [6/3.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. W.) Heller.

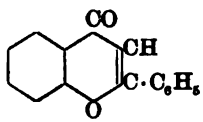
Hugo Kauffmann, *Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols.* [I. Mitteilung] (vgl. Z. physik. Ch. **26**. 719 und **28**. 673; C. **98**. II. 617 und **99**. I. 1145). Der verschiedene Charakter und die wechselnde Reaktionsfähigkeit des Benzolringes in den verschiedenen Benzolderivaten kann zu der Annahme führen, dafs der Benzolring je nach Art und Zahl der Substituenten sich in verschiedenen Zuständen befinde. Dämpfe von Benzolverbindungen, welche unter höheren Drucken, sogar unter Luftdruck Teslaströmen ausgesetzt werden, bleiben in der Regel dunkel; manche dieser Verbindungen zeigen indessen unter diesen Bedingungen Lichterscheinungen, welche nach Vf. einen ausgeprägt konstitutiven Charakter besitzen. Die Lichterscheinungen zeigen am häufigsten violette Farbe; diejenigen Substanzen, deren Dämpfe violett leuchten, lassen sich ungezwungen in eine chemische Gruppe zusammenfassen. Die Benzolringe befinden sich in den leuchtenden Verbindungen nach Vf. in einem eigentümlichen gelockerten Zustande, in welchem sie prädisponiert sind, in Ringe von chinonartiger Struktur überzugehen. Vf. nennt diesen Zustand einstweilen X-Zustand. — Benzol und seine Homologen leuchten nicht oder schwach, dagegen leuchten alle KW-stoffe, die mehrere unmittelbar mit einander verkettete Benzolringe enthalten, z. B. Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Acenaphten, Chrysen, auch Diphenyl. Phenole mit einer Hydroxylgruppe sind nicht im X-Zustand, wohl aber solche mit mehreren OH-Gruppen. Alkylierung der Phenole vermehrt häufig das Leuchten. Noch günstiger als die Hydroxylgruppe wirkt die Amidogruppe, alle

aromatischen Amine leuchten; Alkylierung der Aminogruppe steigert das Leuchtvermögen. Acetyl-, Benzyliden-, Nitro-, Carboxylgruppen Chlor und Brom verringern sämtlich das Leuchtvermögen der leuchtenden Verbb., entfernen also durch ihren Eintritt die Benzolringe vom X-Zustande. KEHRMANN ist aus rein chemischen Gründen zu einem ähnlichen Schlusse gekommen, indem er fand, daſs negative Substituenten die Neigung zur Chinonbildung abschwächen. Chinone u. gefärbte Benzolderivate leuchten nicht, Auxochrome erhöhen das Leuchtvermögen, Chromophore erniedrigen es, Leukoverbindungen sind leuchtfähige Substanzen. Mit den von KEHRMANN aufgefundenen Eigenschaften der Phenazoniumverbindungen befinden sich die Beobachtungen des Vf.'s im Einklange. Vf. stellt weitere Versuche über den X-Zustand insbesondere mit Hilfe einer magneto-optischen Methode in Aussicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1725—42. 7/6. [5/6.] Stuttgart. Lab. f. allgem. Chem.)
FROMM.

S. Ruhemann und **F. Beddow**, *Kondensation von Phenolen mit Phenylpropiolsäureester.* Die Leichtigkeit, mit der die Ester der Acetylenreihe Additionsprodd. bilden, führte dazu, deren Verhalten gegen Phenole zu studieren. Es zeigt sich, daſs Natriumphenolate sich leicht mit Phenylpropiolsäureester verbinden unter B. von Arylderivaten des β-Hydroxyzimmtsäureesters. So tritt bei Natriumphenolat selbst folgende Rk. ein:

$$C_6H_5\cdot C{\equiv}C\cdot COOC_2H_5 + C_6H_5OH = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C : CH\cdot COOC_2H_5 \\ | \\ OC_6H_5 \end{matrix}$$

Man konnte erwarten, daſs diese Ester in Flavon und seine Derivate überführbar sein würden:

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot C : CH\cdot COOC_2H_5 \\ | \\ OC_6H_5 \end{matrix} = \text{  } + C_2H_5OH,$$

doch ist dies bisher noch nicht gelungen, weil die Ester sehr leicht zu den entsprechenden SS. hydrolysiert werden, und diese selbst beim Erhitzen Kohlensäure verlieren und Phenoxystyrol, $C_6H_5\cdot C(OC_6H_5) : CH_2$, und seine Homologen liefern. Erwärmt man weiter Phenoxystyrol mit verdünnten SS., so zersetzt es sich in Acetophenon und Phenol:

$$C_6H_5\cdot C(OC_6H_5) : CH_2 + H_2O = C_6H_5CO\cdot CH_3 + C_6H_5OH.$$

Die Homologen des Phenoxystyrols zersetzen sich in ähnlicher Weise. Mit den Natriumverbb. des o- und p-Kresols reagiert Phenylpropiolsäureester unter B. analoger Verbb. Auch die α- und β-Naphtole reagieren in ähnlicher Weise mit dem Ester und bilden die Äthylester der Naphtoxyzimmtsäuren. Aus α-Naphtol wurde so α-Naphtoxyzimmtsäureester und die entsprechende S. dargestellt. Diese S. scheint weniger beständig zu sein als die aus Phenol und den Kresolen erhaltenen, da sie beim Stehen mit verdünnter Schwefelsäure sich unter B. von Acetophenon zersetzen. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 123. 13/6.)
POSNER.

R. Fosse, *Über die Phenolacetale.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 512—17. — C. **1900**. I. 813.)
DÜSTERBEHN.

J. T. Hewitt und **W. G. Aston**, *Die Bromierung von Benzolazophenol. II.* Wenn man Benzolazophenol in Eg.-Lsg., die einen Überschuſs von geschmolzenem Natriumacetat enthält, bromiert, so erhält man in fast theoretischer Ausbeute Benzolazo-o-dibromphenol. Wird jedoch das Natriumacetat fortgelassen, so entsteht ein

Tribromderivat von bisher unbekannter Konstitution. Dasselbe Prod. erhält man durch Bromierung in wss. Suspension. Diese Substanz ist jetzt als *p-Brombenzolazo-o-dibromphenol* identifiziert worden. Der Beweis wurde dadurch geliefert, daß p-Brombenzolazophenol in Ggw. von Natriumacetat und Benzolazo-o-dibromphenol in Ggw. von Schwefelsäure bromiert wurde. In beiden Fällen wurde dieselbe Substanz erhalten, und diese war identisch mit der oben erwähnten, durch direkte Bromierung von Benzolazophenol erhaltenen. Die Verb. hat den F. 148° und liefert *Acetylbrombenzolazodibromphenol* vom F. 167°, *Benzoylbrombenzolazodibromphenol* vom F. 129° und *Äthylbrombenzolazodibromphenol* vom F. 125°. Das isomere *Tribrombenzolazophenol*, das zum Vergleich aus Tribromanilin dargestellt wurde, enthält dementsprechend alles Brom im Benzolkern; F. 168,5°. *Acetyltribrombenzolazophenol*, F. 105°. *Benzoyltribrombenzolazophenol*, F. 132°. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 131—32. 13/6.) POSNER.

R. Fosse und **J. Ettlinger**, *Einwirkung von Äthylidenchlorid auf die Kresole und Resorcin.* Durch Erhitzen von 2 Mol. o-Kresol, 2 Mol. KOH (in wss. Lg.) u. 1 Mol. Äthylidenchlorid + A. im Rohr auf 120° entstand das *a.-Äthendioxy-o-dikresyl*, $CH_3 \cdot CH(OC_6H_4 \cdot CH_3)_2$, schwach ambrafarbenes Öl, Kp_{17}. 180—185°, Kp_{16}. 173—175°, unl. in W. und Alkalien, l. in A., Ä. und Bzl., erstarrt in fl. Chlormethyl zu einer weißen M., die gegen +12° schm., riecht schwach kreosotartig, wird durch Erhitzen mit verd. H_2SO_4 in Acetaldehyd und o-Kresol gespalten. — In analoger Weise entsteht das *a.-Äthendioxy-p-dikresyl*, schwach ambrafarbenes Öl, Kp_{17}. 200—204°, F. der in fl. CH_3Cl erstarrten M. zwischen 15 und 17°, gleicht im übrigen der o-Verb. — Durch Einw. von Äthylidenchlorid auf Resorcin entstand ein schwach gelb gefärbter Körper, der identisch war mit der von CAUSSE durch Erhitzen einer wss. Resorcin- und Aldehydlsg. in Ggw. einer geringen Menge von H_2SO_4 erhaltenen *Verbindung* $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_6H_4OH)_2$. Spaltet sich beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 nicht in Resorcin und Aldehyd, sondern geht hierbei in eine rote, in Alkalien l. M. über (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 517—19. 20/6. Chem. Lab. der Fakultät d. Wiss.). DÜSTERBEHN.

H. Ludewig, *Zur Kenntnis der Brenzkatechinessigsäure. Brenzkatechinessigsäure*, $C_8H_8O_4 = HO^2 \cdot C_6H_4 \cdot O^1 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Darst. Nach DRP. 87 336 aus Chloressigsäure und Brenzkatechin durch h. Natronlauge oder Soda. Derbe Prismen aus Ä. oder rhombische Blättchen aus W. von salzigbitterem Geschmack. F. 131°. In A., Ä. und h. W. ll., in k. W., Bzl. und Eg. wl., in Lg., PAe. und Chlf. fast unl. Reagiert stark sauer, treibt CO_2 aus ihren Salzen aus; giebt in alkoh. Lag. mit $FeCl_3$ tiefblaue Färbung. Wird erst bei 200° von konz. Kalilauge oder durch schmelzendes Kali unter B. von Brenzkatechin zers. Beim Erhitzen über den F. bildet sie das *Lakton*, $C_6H_4<\begin{matrix}O-CH_2\\ |\\ O-CO\end{matrix}$. Derbe Prismen aus Ä. oder PAe. F. 54°. Kp. 242°. In A., Ä., h. Bzl. u. Lg. ll., in W. unl. Riecht nach Cumarin; ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Bildet beim Behandeln mit Alkalien, langsam beim Kochen mit W. die S. zurück. Salze; Darst. aus den Carbonaten durch die freie S. oder durch doppelten Umsatz mit dem ll. Ammonsalz der S. $K \cdot C_8H_7O_4$; Farblose, dünne Prismen, zu sternförmigen Aggregaten vereinigt aus W.; in W. ll. — $Na \cdot C_8H_7O_4 + H_2O$; quadratische Kryställchen aus W.; in k. W. zwl.; im Handel als *Guajacetin*. — $Ca \cdot (C_8H_7O_4)_2$; kleine Prismen; in h. W. zwl. — $Ba \cdot (C_8H_7O_4)_2 + H_2O$; zu korallenartigen Gebilden vereinigte quadratische Krystalle aus W.; einmal auch in langen, glänzenden verwitternden Nadeln gewonnen; in W. swl. — $Pb \cdot C_8H_8O_4$; weißer Nd. in W. unl. — Das Ammonsalz giebt mit $AgNO_3$ einen weißen, sich rasch schwärzenden Nd.; mit $FeCl_3$ einen blauen Nd., mit Kupferlsg. keinen Nd. — *Brenzkatechinessigsäuremethylester*, $C_9H_{10}O_4 + H_2O = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. durch konz. Schwefel-

säure in sd. Methylalkohol. Weiße Nadeln aus Ä. oder feuchtem Lg. F. 59°. In organischen Mitteln l., in W. unl. Geht im Exsikkator in den öligen, *wasserfreien Ester*, $C_9H_{10}O_4$, über. Farblose, stark lichtbrechende Fl. von nicht unangenehmem Geruch. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In organischen Mitteln ll. Sehr hygroskopisch; nimmt an der Luft leicht wieder $1H_2O$ auf. — *Brenzkatechinessigsäureäthylester*, $C_{10}H_{12}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Darst. wie beim Methylester. Weiße Täfelchen aus Lg. F. 53°. In organischen Mitteln ll. Mit Wasserdampf kaum flüchtig. Giebt mit $FeCl_3$ Grünfärbung. Beim Erhitzen destilliert bei ca. 237° das Lakton der Brenzkatechinessigsäure. — *Acetylbrenzkatechinessigsäure*, $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Durch sd. Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid. Kleine, weiße Nädelchen aus Bzl. F. 110°. In A., Ä., Bzl. l.; in Lg. und PAe. unl. Spaltet über 200° Eg. ab unter B. des Laktons. — Das Chlorid der Brenzkatechinessigsäure ließ sich durch PCl_5 nicht gewinnen.

Einw. von Ammoniak und aromatischen Aminen auf Brenzkatechinessigsäure und ihr Lakton. Brenzkatechinessigsaures Ammonium, $NH_4 \cdot C_8H_7O_4$; Darst. Beim Eindampfen von wss. Ammoniak mit 1 Mol. S. Rötlich glänzende Kryställchen, F. 186°; in W. sll., in A. l., in Ä. wl., in Bzl., Lg., PAe. unl. Geht beim F. über in *Brenzkatechinacetamid*, $C_8H_9O_3 \cdot N = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Auch aus dem Lakton durch trockenes NH_3 in ätherischer Lsg. oder aus dem Ester durch alkoh. NH_3. Krystallisiert aus verd. A. in farblosen, derben Prismen, $C_8H_9O_3N + H_2O$; F. 108°; in h. W. und A. l., in k. W., Ä., Bzl., Lg. fast unl. Verliert bei 100° oder über Schwefelsäure $1H_2O$ u. liefert das wasserfreie, aus Bzl. krystallisierende Amid; F. 130°. — Brenzkatechinessigsaures Anilin, $C_6H_5NH_2 \cdot C_8H_7O_4$. S. in Ä. Glänzende Blättchen aus W. F. 125°. In W. und A. ll., in Ä. wl., in Bzl. und Lg. unl. — *Brenzkatechinacetanilid*, $C_{14}H_{13}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus dem Anilinsalz bei längerem Erhitzen oder aus dem Lakton durch Anilin in Ä. Lange, seidenglänzende, weiße Nadeln aus A. F. 161°. Kp. 250° ohne Zers. In A., h. Bzl. und Anilin l., in Ä. wl., in W., Lg. und PAe. unl. Giebt mit $FeCl_3$ keine Rk. — *Acetylbrenzkatechinacetanilid*, $C_{16}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Durch sd. Acetylchlorid. Feine, weiße Nädelchen aus Bzl. F. 105°. In A., Ä., Bzl. l., in W. unl. Liefert beim Kochen mit Alkalien die Salze der Brenzkatechinessigsäure. — *Benzoylbrenzkatechinessigsäureanilid*, $C_{21}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Durch Benzoylchlorid u. Sodalsg. Lange, weiße Nadeln aus A. F. 117°. In A., Ä., Bzl. u h. Lg. l., in W. unl. — p-Toluidinsalz der Brenzkatechinessigsäure, $HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. wie das Anilinsalz; perlmutterglänzende, große Blätter aus Ä.; F. 75°; in W., A., Bzl. l., in Ä., wl., in Lg. unl.; liefert bei längerem Erhitzen das *Brenzkatechinessigsäure-p-toluid*, $C_{15}H_{15}O_3N$. Weiße Blättchen aus A. F. 147°. In A. u. Bzl. l. — *Brenzkatechinessigsäure-o-toluid*, $C_{15}H_{15}O_3N$. B. wie beim p-Toluid. Weiße Nädelchen aus Bzl. F. 105°. Kp. 220°. In A., Ä., Bzl. l., in W., Lg. unl. — *Brenzkatechinessigsäuremethylanilid*, $C_{15}H_{15}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. B. Aus dem Lakton durch Monomethylanilin in Ä. beim Stehen. Große, farblose, rhombische (?) Krystalle aus Bzl.-Lg. F. 95°. In A. und Bzl. l., in Ä. wl., in W. und Lg. unl. Giebt mit $FeCl_3$ dunkelblaue Färbung. — *Brenzkatechinessigsäurepiperidid*, $C_{13}H_{17}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$. Scheidet sich aus der Ä.-Lsg. des Laktons durch Piperidin ab. Große, farblose Tafeln aus A. F. 98°. In Bzl. und A. l., in Ä., wl., in W. und Lg. unl. $FeCl_3$ giebt eine dunkelblaue Färbung. — Dimethylanilin reagiert weder mit Brenzkatechinessigsäure, noch mit ihrem Lakton. — *Brenzkatechinessigsäurephenylhydrazid*, $C_{14}H_{14}O_3N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. in Ä. Weiße, glänzende Blättchen aus A. F. 191°. In A. u. Bzl. l., in h. Chlf. wl., in W., Ä., Lg. und PAe. unl.

Die Einw. von trockener salpetriger S. auf Brenzkatechinessigsäure liefert

in A. eine krystallinische Subst., die beim Verdunsten des A. hinterbleibt: *Dinitrobrenzkatechinessigsäureäthylester*, $C_{10}H_{10}O_8N_2 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystallisiert aus verd. A. in weifsen, glänzenden Blättchen mit 1 Mol. H_2O, F. 88°; ll. in A., l. in W., Bzl., Ä., unl. in Lg. und PAe.; die Lsgg. sind gelb. Färbt sich an trockener Luft oder beim Erhitzen gelb und geht in die wasserfreie Verb. F. 79° über. Beim Kochen mit Kali entsteht die wasserhaltige Dinitrobrenzkatechinessigsäure, F. 122°. — In Eg. entsteht aus Brenzkatechinessigsäure durch salpetrige S. wasserfreie *Dinitrobrenzkatechinessigsäure*, F. 147°; bei zu langer Einw. erhält man Oxalsäure. — *Dinitrobrenzkatechinacetanilid*, $C_{14}H_{11}O_7N_3 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus dem Anilid in A. Gelbe, verfilzte Nädelchen aus A. F. 199°. In h. A., Bzl. und Ä. l., in Lg. und W. unl. — Salpetersäure wirkt auf Brenzkatechinessigsäure schon in verd. Zustand leicht ein. *Nitrobrenzkatechinessigsäure*, $C_8H_7O_8N = HO \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. In Eg. durch 1 Mol. HNO_3 beim Stehen. Weifse, verfilzte Nädelchen aus W. F. 183°. Mit etwas gelber Farbe l. in A. und h. W., wl. in Ä., unl. in Lg. und Bzl. Das Ammoniumsalz ist gelb, das Natriumsalz orange, beide sind in W. ll., in A. unl. — *Dinitrobrenzkatechinessigsäure*, $C_8H_6O_8N_2 = HO^2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2^{4,5} \cdot O^1 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. In W. durch mehr als 2 Mol. HNO_3. Kleine gelbe Nädelchen aus W. mit einem Mol. H_2O krystallisierend, F. 122°, die beim Erhitzen W. verlieren und in eine aus Bzl. in gelben Kryställchen anschiefsende S. vom F. 147° übergehen. In A., Ä. und h. W. ll., in Bzl. wl., in Lg. und PAe. unl. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Starke S. die sich mit sd. A. leicht verestert. $Na_2 \cdot C_8H_4O_8N_2 + H_2O$; lange, gelbe, verfilzte Nadeln aus W. Kalium- und Ammoniumsalz sind gelb, in W. ll., in A. unl. — $Ca \cdot C_8H_4O_8N_2$; gelber Nd. aus der Lsg. des Na-Salzes durch $CaCl_2$; in W. fast unl. Das Ba-Salz ist orange, dem Ca-Salz ähnlich. Das Bleisalz ist ein kanariengelber Nd., das Silbersalz zuerst gallertartig, ballt sich zu einer hellgelben, ziemlich beständigen M. zusammen. — Aus der alkoh. Lsg. des *Esters* entsteht durch NH_3 das Ammoniumsalz, $NH_4 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$; gelbe verfilzte Nadeln aus h. A., zers. sich bei 220°. Alkoh. NH_3 liefert bei 180° das Ammonsalz des Brenzkatechinessigsäureäthylesters.

Brom reagiert leicht mit Brenzkatechinessigsäure. *Brombrenzkatechinessigsäure*, $C_8H_7O_4Br = HO \cdot C_6H_2Br \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. In Ä., durch 1 Mol. Brom. Weifse Nadeln aus W. F. 158°. In A., Ä. u. h. W. l., in Lg. u. PAe. unl. $FeCl_3$ giebt eine dunkelblaue Färbung. Die Lsg. des sll. Ammonsalzes liefert mit $AgNO_3$ einen weifsen Nd., in h. W. unter Zers. l., mit $BaCl_2$ weifse Kryställchen, in h. W. wl., mit $Pb(C_8H_7O_4)_2$ einen weifsen Nd. — *Brombrenzkatechinessigsäureäthylester*; B. durch A. und konz. H_2SO_4; lange, farblose Prismen aus verd. A.; F. 48°; in organischen Mitteln l., giebt in A. mit $FeCl_3$ eine hellgrüne Färbung.

Dibrombrenzkatechinessigsäureäthylester, $C_{10}H_{10}O_4Br_2 = HO \cdot C_6H_2 \cdot Br_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Brenzkatechinessigsäure u. 2 Mol. Brom in Chlf. u. Aufnehmen des Verdunstungsrückstandes in A. Weifse Täfelchen aus verd. A. F. 89°, die $^1/_2$ Mol. W. enthalten und beim F. unter Aufschäumen in die wasserfreie Substanz, F. 69°, übergehen. In A., Ä., Bzl., h. Lg. u. PAe. l., in W. unl. Giebt mit $FeCl_3$ in A. hellgrüne Färbung. — *Dibrombrenzkatechinessigsäure*, $C_8H_6O_4Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Aus dem Ester durch Kali. Feine, weifse Nadeln aus W. F. 154°. In A., Ä., u. h. W. l., in Bzl. wl., in Lg. und PAe. fast unl. Starke S. Wird durch konz. Kali nicht verändert; färbt sich mit $FeCl_3$ blau. Die Alkalisalze sind farblos und in W. ll., ihre Lsg. giebt mit $AgNO_3$ einen weifsen, ziemlich beständigen Nd., mit Ca-, Ba- und Pb-Lsgg. weifse Ndd. — Der Ester liefert in A. durch NH_3 einen weifsen Nd., F. 200° unter Zers., in A. u. Bzl. wl., verändert sich mit alkoh. NH_3 bei 180° nicht, bei 200° tritt Zers. ein. — *Lakton der Dibrombrenz-*

katechinessigsäure, $C_9H_4O_3Br_2 = C_6H_2Br_2<\begin{matrix}OCH_2\\ \downarrow\\ OCO\end{matrix}$. B. Aus der S. bei 180° u. Auskochen mit Lg. oder durch Dest. bei 140 mm. Zu kugeligen Aggregaten vereinigte kleine Nadeln. F. 108°; (einmal wurden lange Nadeln, F. 77°, gewonnen). In A., Ä., Bzl., Lg., PAe. l., in W. unl. Färbt sich nicht mit $FeCl_3$. Liefert mit sd. W. die S. zurück.

Tribrombrenzkatechinessigsäureäthylester, $C_{12}H_9O_4Br_3 = HO \cdot C_6HBr_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Aus Brenzkatechinessigsäure u. reichlich 3 Mol. Brom in sd. Chloroform in Ggw. von Eisen; Aufnehmen des Verdampfungsrückstandes in A. nach Fällen mit W. Weiße Blättchen aus verd. A. F. 118°. In organischen Mitteln l. Färbt sich in A. durch $FeCl_3$ schwach hellgrün. Wird durch Kali langsam verseift. Die *Tribrombrenzkatechinessigsäure* ist gelatinös. Darst. auch aus der S. durch Verreiben mit überschüssigem Brom in heftiger Rk. Ammoniumsalz, $C_6HBr_2(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot NH_4$. B. In A. Krystalle aus W. F. 205°. In W. u. h. A. ll., in Ä. unl. Die wss. Lg. des Salzes giebt mit $AgNO_3$, $BaCl_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ weiße, unl. Ndd. — Aus der alkoh. Lg. des *Esters* fällt mit NH_3 ein Ammoniumsalz, $NH_4 \cdot O \cdot C_6HBr_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Weiß. Zers. bei 217°. In W., A., Ä., Bzl. wl., in PAe. unl. Verliert bei 130° NH_3 unter Rückbildung des Esters. Bei 210° im Rohr tritt vollkommene Zers. ein.

Tetrabrombrenzkatechinessigsäureäthylester, $C_{12}H_8O_4Br_4 = HO \cdot C_6Br_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. B. Aus Brenzkatechinessigsäure durch überschüssiges Brom bei 100° unter Druck; Aufnehmen des Rückstandes in h. A. und Fällen mit W. Feine, weiße Nädelchen aus A. F. 153°. In h. A., Ä. und Bzl. l., in Lg., PAe. wl., in W. unl. Färbt sich in A. mit $FeCl_3$ kaum. — *Tetrabrombrenzkatechinessigsäure*, $C_9H_4O_4Br_4 = HO \cdot C_6Br_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Aus dem Ester durch Kali. Scheidet sich aus ihren Lgg. meist gelatinös, aus Ä. beim Verdunsten als weißes Pulver aus. F. 231° unter Zers. In A., Ä., h. Bzl. u h. W. l., in Lg. unl. Starke, einbasische S. Wird durch sd. Kalilauge nicht zers. $FeCl_3$ färbt violett. $Na \cdot C_9H_3O_4Br_4$; verfilzte Nadeln aus W. Die S. wird auch aus Monochloressigsäure u. Tetrabrombrenzkatechin in geringer Ausbeute gewonnen. — Brenzkatechinessigsäure zeichnet sich vor Phenoxylessigsäure durch leichtere Substituierbarkeit der Benzolwasserstoffe aus. (J. pr. Chem. [2] **61**. 345—80. 11/5. Dresden. Organ. Lab. der techn. Hochschule.) RASSOW.

Ferdinand Henrich, *Über das Nitrosoorcin*. Bezugnehmend auf die Abhandlung von FARMER u. HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3101; C. **1900**. I. 112) teilt der Vf. mit, daß das von ihm dargestellte rote *Nitrosoorcin*, wenn vorher gepulvert, bei 90—110° in die gelbe Modifikation übergeht, während für die ganzen Krystalle dieser Punkt bei 126—129° liegt; er giebt eine Vorschrift, die reine rote Verb. darzustellen, und hält betreffs der Differenz in den bestimmten Leitfähigkeiten für möglich, daß die genannten Autoren eine Lg. der roten, er selbst eine solche der gelben Modifikation benutzt habe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1433—35. 28/5. [1/5.] Graz.) RUFF.

Adolf Baeyer und **Victor Villiger**, *Benzoylwasserstoffsuperoxyd und die Oxydation des Benzaldehyds an der Luft* (s. a. Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 858; C. **1900**. I. 1022). Dem *Benzoylwasserstoffsuperoxyd* kommt zufolge seiner Entstehung aus Benzoylsuperoxyd u. Natriumäthylat die Formel eines einfach benzoylierten Wasserstoffsuperoxyds, $C_6H_5CO \cdot O \cdot OH$, u. nicht diejenige eines Peroxyds der Benzoësäure, $C_6H_5 \cdot \overset{O-O}{\underset{}{C}} \cdot OH$, zu; denn es bildet mit Benzoylchlorid das Benzoylsuperoxyd und mit Essigsäureanhydrid das Benzoylacetylsuperoxyd und ist analog dem H_2O_2 eine sehr schwache S., die durch CO_2 in Freiheit gesetzt wird. Seine sauren Alkalisalze, er-

halten durch vorsichtiges Ansäuern der alkal. Lsg., zerfallen unter Entw. von O in benzoësaures Natrium u. Benzoylsuperoxyd, wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$3C_6H_5CO\cdot O\cdot OH = \underbrace{C_6H_5CO\cdot O\cdot O\cdot OH}_{\text{Benzoylwasserstofftrioxyd}} + C_6H_5CO\cdot O\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 + H_2O =$$

$$C_6H_5CO\cdot OH + C_6H_5CO\cdot O\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 + H_2O,$$

für deren Aufstellung die Ähnlichkeit mit dem von SCHÖNE studierten Zerfall des H_2O_2 in alkal. Lsg., sowie diejenige mit dem Zerfall der salpetrigen S. in Salpetersäure und Stickoxyd bestimmend waren. Analoge Verhältnisse finden sich auch bei dem Zerfall des Diazobenzols in Phenol und Stickstoff (Diazobenzol = Benzoylwasserstofftrioxyd) und in der Beständigkeit von Benzoylsuperoxyd und Azobenzol. Eine intermediäre B. von Benzoylwasserstofftrioxyd dürfte auch bei der Einw. von angesäuertem $KMnO_4$ stattfinden, doch erfolgt die B. von Benzoësäure nicht ganz glatt.

In Bezug auf die Stärke des Oxydationsvermögens steht das Benzoylwasserstoffsuperoxyd in der Mitte zwischen dem H_2O_2 und CARO'schen Reagens. Es fällt, im Überschuſs verwendet, aus KJ-Lsg. Jod, oxydiert Anilin zu Nitrosobenzol u. reagiert mit Übermangansäure mäſsig stark. Ein Vergleich mit der unterchlorigen S. und deren Zerfall in O und Chlormetall führt zu der Vermutung, daſs beide Verbb. ihre oxydierenden Eigenschaften dem O des Hydroxyls verdanken, indem dem Cl das Benzoësäureion, $C_6H_5CO\cdot O$, entspricht, während das CARO'sche Reagens alsdann die Hydroxylverb. des Schwefelsäureions vorstellt. Damit ist auch eine Erklärung der verschiedenen Oxydationswirkung gegeben. Vf. hofft, diesen Überlegungen folgend, durch Elektrolyse organischer SS. acetylierte Derivate des H_2O_2 erhalten zu können.

Eine Reduktion des Benzoylsuperoxyds zu Benzoësäureanhydrid, welche auf eine Umlagerung des Benzoylwasserstoffsuperoxyds in die isomere Form $C_6H_5\overset{O-O}{\diagdown\diagup}C-OH$ hindeuten würde, lieſs sich nicht beobachten. Überhaupt sind die beiderseitig substituierten Wasserstoffsuperoxyde ziemlich beständig, als solche nicht reaktionsfähig u. werden durch Hydrolyse in einseitig substituierte verwandelt. Es sind in reinem Zustande geruchlose Verbb. (mit Ausnahme des stechend riechenden Acetylsuperoxyds), ohne Einw. auf KJ und Indigo.

Benzoylsuperoxyd. Geruchlose Verb., fast unl. in W., ohne scharfen F. (F. 106 bis 110° unter Zers.), wurde aus H_2O_2 u. Benzoylchlorid unter Schütteln mit Natronlauge erhalten. — *Benzoylwasserstoffsuperoxyd*, $C_7H_6O_3$. Durch Zers. einer Lsg. von Benzoylsuperoxyd in Ä. mit einer solchen von 1 At. Na in A. in das leicht zersetzliche Na-Salz des Benzoylwasserstoffsuperoxyds u. in Benzoësäureäthylester, Zusatz von W., Extraktion des Esters mit Ä. und Ansäuern. Das ölig abgeschiedene Benzoylwasserstoffsuperoxyd wird mit Chlf. aufgenommen, mit Na_2SO_4 getrocknet und durch Eindampfen im Vakuum mit Hilfe eines CO_2-Stromes als farblose, noch benzoësäurehaltige Krystallm. gewonnen. Zur völligen Reindarst. diente die wl. Ba-Verb., welche durch Eintragen in gefrorene verd. H_2SO_4 zerlegt wurde.

F. 41—43° ohne Zers.; die Verb. zerflieſst mit W. zu einem Öl, ist darin aber nur wl.; ll. in den gewöhnlichen anderen Lösungsmitteln, weniger in Bzn.; leicht flüchtig, sublimierbar u. zum Teil unzers. destillierbar. Kp_{12-15}. 97—110°. Geruch durchdringend, etwas stechend u. unangenehm; sein Dampf bläut Jodkaliumstärkepapier und, mit Wasserdämpfen verflüchtigt, auch Lackmuspapier; verpufft beim Erhitzen nur schwach, durch Schlag gar nicht. Die wss. Lsg. zers. sich allmählich. MnO_2, Ag und Pt bewirken keine Katalyse; die Verb. ist ohne Wirkung auf CrO_3 und Titanschwefelsäure, zers. aber Permanganat. Durch Reduktionsmittel wird sie in Benzoësäure verwandelt, ist aber selbst ein starkes Oxydationsmittel; sie rötet

Lackmus schwach u. bleicht es nach einiger Zeit; Indigolsg. wird entfärbt, Anilinw. giebt unter geeigneten Bedingungen krystallisiertes Nitrosobenzol, Menthon das zugehörige Lakton, und Benzaldehyd reine Benzoësäure (s. u.).

Salze: $NaC_6H_5CO_3$, sehr unbeständig (s. o.). Seine wss. Lsg. giebt mit Natronlauge einen Nd., der sich beim Stehen wieder löst zu benzoësaurem Salz und H_2O_2. — *Saures Na-Salz.* Durch Einleiten von CO_2 in die konz. Lsg. des normalen Salzes als blätterige, unbeständige Krystalle. Zers. sich zu Benzoylsuperoxyd u. Natriumbenzoat (s. o.). — K-Salze, analog den Na-Salzen. — *Ammoniak* giebt eine undeutlich krystallisierte, unter B. von Benzamid bald zers. M. — Ba-Salz, $(C_7H_5O_3)_2Ba + H_2O$, wl. Krystalle, durch Fällen des Na-Salzes mit Bariumchlorid, etwas beständiger als ersteres. — Die anderen Metallsalze sind nicht besonders bemerkenswert; eine mit Soda versetzte Lsg. der S. giebt einen Nd. von Co_2O_3 u. entwickelt O, wie Chlorkalk. — Das Benzoylwasserstoffsuperoxyd giebt mit Benzoylchlorid (+ $NaHCO_3$) oder Essigsäureanhydrid Benzoylsuperoxyd, resp. Benzoylacetylsuperoxyd, u. endlich, wie bereits erwähnt, mit Benzaldehyd quantitativ Benzoësäure.

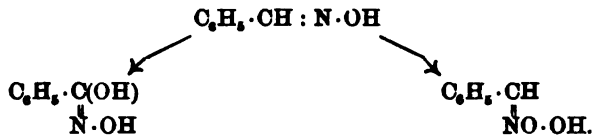
Diese Thatsachen veranlassen Vff., die folgende Theorie für die B. der *Benzoësäure aus Benzaldehyd durch Oxydation an der Luft* aufzustellen: Ein Molekül Benzaldehyd verbindet sich mit einem Molekül Sauerstoff zu Benzoylwasserstoffsuperoxyd. Dieses letztere oxydiert ein zweites Molekül Benzaldehyd zu Benzoësäure, indem es selbst zu Benzoësäure reduziert wird. Das Resultat ist also, daſs ein Molekül Benzaldehyd ein Atom O verbraucht. Ist ein anderer Körper zugegen, der von dem Benzoylwasserstoffsuperoxyd leichter oxydiert wird, als Benzaldehyd, z. B. Indigolsg., so giebt jedes entstandene Molekül Benzoylwasserstoffsuperoxyd die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs an den Indigo ab, indem es selbst zu Benzoësäure reduziert wird. Setzt man weiter dem Benzaldehyd eine Verb. zu, die, wie z. B. Essigsäureanhydrid, das gebildete Benzoylwasserstoffsuperoxyd in einen indifferenten Körper verwandelt, nämlich Benzoylacetylsuperoxyd, so nimmt jedes Molekül Benzaldehyd 1 Mol. O auf, also wie beim vorhergehenden Vers. doppelt so viel als bei Anwendung von reinem Benzaldehyd. — Vff. stellen drei Beweise für die Richtigkeit dieser Theorie nach den Verss. anderer Forscher, wie nach ihren eigenen zusammen, u. zwar 1. durch quantitative Bestimmung des aufgenommenen Sauerstoffs, — 2. durch den Nachweis einer vorübergehenden B. von Benzoylwasserstoffsuperoxyd, — 3. durch die Umwandlung von je 1 Mol. Benzaldehyd und Benzoylwasserstoffsuperoxyd in reine Benzoësäure binnen wenigen Minuten bei gewöhnlicher Temperatur. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1569—85. 11/6. [30/5.] Lab. d. Akademie d. Wissenschaften. München.) Ruff.

Eug. Bamberger, *Über die Oxydation des Benzaldoxims.* Bei der Einw. des Caro'schen Reagenzes auf *Benzylamin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, bildet sich, wie der Vf. vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 534; C. **1900**. I. 659) erwähnte, neben anderen Substanzen anscheinend auch *Benzhydroxamsäure*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot OH$; da letztere aus primär erzeugtem *Benzaldoxim*, $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot OH$, entstanden zu denken war, so wurde das Verhalten der Oxime gegen das Caro'sche Reagens geprüft. — 160 g K-Persulfat wurden in 180 g konz. Schwefelsäure eingetragen, mit 400 g Eis versetzt und 450 ccm Pottaschelösung (enthaltend 320 g K_2CO_3) hinzugegeben; die Fl. wurde mit 23 g Benzaldoxim erst fünf Minuten auf dem Dampfbad, dann 15—20 Minuten auf dem Drahtnetz zu lebhaftem Kochen erhitzt, bis die violettrote Färbung mit $FeCl_3$ schwächer zu werden schien. Nach dem Abkühlen schied sich ein schweres Öl ab, während die darüber stehende Fl. viel *Benzoësäure* und *Benzhydroxamsäure*, sowie geringe Mengen *Benzamid* enthielt. Aus dem Öl lieſsen sich *Dibenzenylazoxim*,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C{=}N \\ \;\;| \qquad\quad >O \\ N{=}C \cdot C_6H_5 \end{array}$$

, und *Phenylnitromethan*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$, sowie Benzoësäure, Benz-

aldehyd und Benzaldoxim isolieren. Neben diesen Prod. waren noch *salpetrige S.*, *Phenylnitrolsäure* und anscheinend auch *Salpetersäure* entstanden; da die Summe dieser Körper jedoch bei weitem nicht die zu erwartende Menge erreichte, so ist anzunehmen, daſs ein Teil des Benzaldoxims unter den Reaktionsbedingungen gänzlich verbrannt wurde. — Von dem angeführten Oxydationsprod. verdienen die beiden Isomeren: Benzhydroxamsäure und *Isophenylnitromethan* (an Stelle des letzteren muſste sich bei der Isolierung das isomere Phenylnitromethan ergeben) besonderes Interesse, da deren B. zeigt, daſs Benzaldoxim gleichzeitig am Kohlenstoff und Stickstoff der Aldoximgruppe oxydiert worden ist:



Den sich hieraus ergebenden neuen Beziehungen zwischen Hydroxamsäuren und Isonitrokörpern einerseits und Oximen andererseits schlieſst der Vf. den Hinweis an, daſs die Oxydation der Aldoxime zu Hydroxamsäuren derjenigen der Aldehyde zu Carbonsäuren entspricht:

$$C_6H_5\cdot CH:O \longrightarrow C_6H_5\cdot C(OH):O$$
$$C_6H_5\cdot CH:N\cdot OH \longrightarrow C_6H_5\cdot C(OH):N\cdot OH,$$

während der Übergang des Aldoxims (Isonitrosoaldehyds) in Isophenylnitromethan mit der Oxydation der echten Nitroso- zu echten Nitrokörpern vergleichbar ist:

$$C_6H_5\cdot CH:N\cdot OH \longrightarrow C_6H_5\cdot CH:NO\cdot OH$$
$$C_6H_5\cdot NO \longrightarrow C_6H_5\cdot NOO.$$

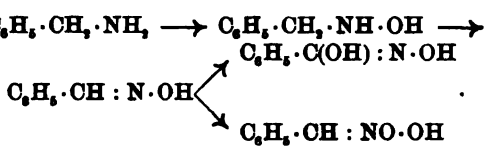
Durch die neue Umwandlung der Oxime in Isonitroverbb. wird auch die *Scholl'sche Pseudonitrolsynthese* aufgeklärt. Bei letzterer wirkt das Stickstoffperoxyd zunächst oxydierend:

$$(CH_3)_2C:N\cdot OH \longrightarrow (CH_3)_2C:NO\cdot OH$$

und dann nitrosierend:

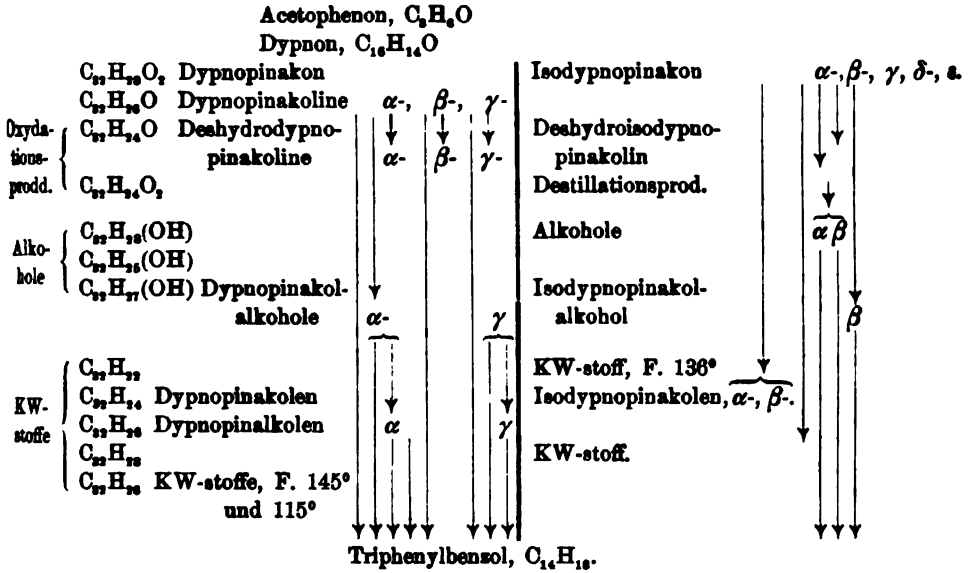
$$(CH_3)_2C:NO\cdot OH \longrightarrow (CH_3)_2C\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix}.$$

Diese Synthese beruht also gewissermaſsen auf derselben Grundlage, wie die V. Meyer'sche; dann auch bei letzterer entstehen primär — durch Einwirkung der Alkalien auf die „echten" Nitrokörper — Isonitroverbb. — In gleicher Weise ist dann auch die B. der Pseudonitrole bei anodischer Oxydation der Oxime (Julius Schmidt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 871; C. **1900**. I. 959) zu deuten, und die eingangs erwähnte Entstehung von Benzhydroxamsäure aus Benzylamin wäre dann wie folgt zu formulieren:



Die Oxydation des *Acetaldoxims*, $CH_3\cdot CH:N\cdot OH$, ergab, analog wie die des Benzaldoxims, *Acethydroxamsäure*, $CH_3\cdot C(OH):N\cdot OH$, sowie *Isonitroäthan*, $CH_3\cdot CH:NO\cdot OH$, bezw. *Nitroäthan*, $CH_3\cdot CH_2\cdot NO_2$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1781—88. 25/6. [11/6.] Analyt.-chem. Lab. d. Eidgenöss. Polytechnikums. Zürich.) Steiner.

Maurice Delacre, *Über die Synthese des Benzols durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetophenon.* VII. Mitteilung (vergl. Bull. Acad. roy. Belgique **32**. 446). Bei der Aufarbeitung der alkoh. Mutterlaugen des *α-Homodypnopinakons* hat Vf. neben *γ*-Dypnopinakolin eine in glasglänzenden, schweren Nadeln aus Eg. krystallisierende Verb. isoliert: *γ-Homodypnopinakon*, $C_{32}H_{28}O_2$. F. 205°. Bleibt bei längerem Erwärmen mit Eg. unverändert; sd. Acetylchlorid liefert Warzen u. seidenglänzende Nadeln, die beide bei 146° schm. (*α-Homodypnopinakolin*?). Vf. giebt eine Tabelle der Substanzen, die er bei der Umwandlung des *Acetophenons* zu *Triphenylbenzol* gefunden hat:



Aufserdem erhält man aus Dypnon drei Homodypnopinakone, $C_{32}H_{28}O_2$, die über Homodypnopinakolin, $C_{32}H_{26}O$, und Homodypnopinakolalkohol, $C_{32}H_{27}\cdot OH$, nicht zum Triphenylbenzol, sondern zu Benzaldehyd und einem KW-stoff, $C_{25}H_{22}$, führen. (Bull. Acad. roy. Belgique **1900**. 64—68. Gent. Chem. Univ.-Lab.) Rassow.

Maurice Delacre, *Untersuchungen über die schrittweise Synthese des Benzolringes* (IX. Mitteilung). Im Gegensatz zu den Körpern der aliphatischen Reihe, die sich ungezwungen vom Methan ableiten u. aus ihm aufbauen lassen, haftet den Theorien über die Konstitution der Grundsubstanz der aromatischen Reihe, dem *Benzol*, viel Hypothetisches an. Besonders die Übergänge von der aliphatischen zur Benzolreihe sind gewaltsam und dunkel. Einer der scheinbar einfachsten (Aceton ⟶ Mesityloxyd ⟶ Phoron ⟶ Mesitylen) mufs auch viel komplizierter sein, da aus dem Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$, das Mesitylen, C_9H_{12}, nur unter intermediärer Spaltung entstehen kann. Nach Claisen kommt dem Mesityloxyd u. dem Phoron überhaupt keine Vermittlerrolle bei der Mesitylenbildung zu. Vf. hat seit 1888 die Umwandlung von *Acetophenon*, C_8H_8O, in *Triphenylbenzol* studiert, als erstes Kondensationsprod. das *Dypnon*, $C_{16}H_{14}O$, gewonnen und dieses als wirkliches Zwischenprod. bei der B. des Benzolringes charakterisiert. Als zweites Prod. erhielt Vf. das *Dypnopinakon*, $C_{32}H_{28}O_2$, und drei Isomere davon, ferner zehn *Dypnopinakoline*, $C_{32}H_{26}O$, die zum Teil quantitativ den Ringschlufs zur Benzolkette gestatten. Betreffs des Übergangs vom Dypnon zum Dypnopinakolin hat Vf. im Gegensatz zu

früheren Annahmen festgestellt, daſs eine reine Polymerisierungsrk. vorliegt; das Zinkäthyl wirkt nicht reduzierend. Dies geht daraus hervor, daſs man auch durch andere Kondensationsmittel den Ringschluſs bewirken kann, ferner aus der Rückwärtszerlegung des Dypnopynakons durch Wärme.

Experimentelles. 1. Aus der Menge des Zinkäthyls, die notwendig ist, um aus *Dypnon* das *Dypnopinalkolen*, $C_{32}H_{26}$, zu gewinnen (Bull. Acad. roy. Belgique **22**. 487; Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 423) geht nach neueren Verss. hervor, daſs zuerst das Dypnon zum Dypnonpinakolin polymerisiert wird, u. dann erst die weitere Umwandlung zum KW-stoff stattfindet.

2. Die Dest. des Dypnopinakons bei 20 mm liefert fast reines Dypnon, Kp. 270°, in sehr guter Ausbeute, wenn man aus einem Metallbad destilliert. Es findet also einfache Depolymerisierung statt.

3. Nach Versuchen von **L. Gesché** wird das *Dypnon* auch durch alkoh. Kali zu *Dypnopinakon* polymerisiert; dieses geht aber sehr leicht weiter in *α-Dypnopinakolin* über. Vf. hat dasselbe beim Erhitzen des Dypnons mit KCN auf 160° gefunden; bei 110° erfolgt noch keine Einw.

Aus alledem geht hervor, daſs sich bei der Synthese des *Triphenylbenzols* zuerst Dypnon bildet, dieses sich zu Dypnopinakon polymerisiert, das sich dann leicht in Dypnopinakolin, $C_{32}H_{26}O$, verwandelt, und hieraus entsteht unter Abspaltung von Acetophenon auf verschiedenen Wegen quantitativ Triphenylbenzol.

Bei längerem Erhitzen von *Dypnon* hat Ameye neben sauerstoffhaltigen Substanzen ein KW-stoff-Gemisch erhalten, indem er neben *Äthylbenzol Allylbenzol* vermutete (Bull. Acad. roy. Belgique **27**. 227; C. **99**. II. 96). Vf. hat die niedrig sd. Prodd. der Erhitzung des Dypnons acht Tage auf 225—230° erhitzt und nach Entfernung der Ketone mit Phenylhydrazin neben *Äthylbenzol* einen öligen KW-stoff vom Kp. >320° gewonnen. Dies ist polymeres *Allylbenzol*, das sich aus dem einfachen KW-stoff in der Hitze bildet (Errera, Gaz. chim. ital. **14**. 504) und den Kp. 330° zeigt.

Dypnopinakolin, $C_{32}H_{26}$, liefert bei der trockenen Dest. *Triphenylbenzol* u. einen hoch siedenden KW-stoff (Kp. gegen 340°). Dieses Prod. ist wahrscheinlich identisch mit dem aus Dypnon gewonnenen.

Das Auftreten von Reduktionsprodd., wie *Dypnopinakolinalkohol*, $C_{32}H_{28}O$, und *Dypnopinalkolen*, $C_{32}H_{26}$, hängt zusammen mit der B. von Oxydationsprodd. bei der Erhitzung des Dypnons, *Benzoësäure* und *Diphenylfurfuran*, $C_{16}H_{12}O$. (Bull. Acad. roy. Belgique **1900**. 68—87. Gent. Chem. Lab. d. Univ.) Rassow.

Louis Gesché, *Über die Einwirkung von Ätzkali auf das Dypnon*. Bei der B. von *Triphenylbenzol* aus Acetophenon tritt *Dypnon*, $C_{16}H_{14}O$, als Zwischenprodukt auf. Beim Erhitzen dieses oder, wie Delacre beobachtet hat, bei der Einw. von alkoholischem Kali entsteht Triphenylbenzol. Um die Ursache letzterer B. u. deren Analogie mit der sonstigen Bildungsweise des Triphenylbenzols aufzuklären, hat Vf. vorliegende Unters. unternommen.

Er fand, daſs die B. des Triphenylbenzols eine geringfügige und rein zufällige ist und gänzlich vermieden wird, wenn man das Gemisch von alkoholischem Kali u. und Dypnon nicht im zugeschmolzenen Rohr, sondern im offenen Kolben am Rückflufskühler auf 180° erhitzt. Es entstehen dann ausschliefslich Benzoësäure und ein KW-stoff, $C_{25}H_{22}$, als Endprodd. der in drei Phasen verlaufenden Rk. Vf. gelang es, die Rk. in allen drei Phasen aufzuklären. Darnach erfolgt zuerst Kondensation des Dypnons durch einfache Polymerisation: $2C_{16}H_{14}O = C_{32}H_{28}O_2$ (Dypnopinakon), alsdann Abspaltung von W. $C_{32}H_{28}O_2 - H_2O = C_{32}H_{26}O$ (Isodypnopinakolin-*α*) und endlich Aufspaltung: $C_{32}H_{26}O + KOH = C_7H_5O_2K$ (Benzoësäure) $+ C_{25}H_{22}$ (KW-stoff).

Verdünntes alkoh. Kali wirkt auf Dypnon einfach hydrolysierend unter Rück-

bildung von Acetophenon. *Kohlenwasserstoff*, $C_{35}H_{32}$. Weiße Blättchen, F. 95°, wird am Lichte grünlich, l. in A. Geht, mit Natriumamalgam reduziert, in den KW-stoff $C_{35}H_{34}$ über; große Krystalle. F. 144°. — *Isodypnopinakolin-α*, $C_{32}H_{30}O$. Aus Dypnon u. alkoh. Kali bei gewöhnlicher Temperatur. Krystalle, F. 131,5—132°, aus Eg. oder h. A. Daneben entsteht wahrscheinlich etwas Homodypnopinakon, identifiziert als Homodypnopinakolin-α. F. 130°. — *Dypnopinakon*, $C_{32}H_{32}O_2$. Aus Dypnon und alkoh. Kali bei dreistündiger Reaktionsdauer. Weiße Nadeln. F. 162°, aus Ä. u. A. Gehen durch Lösen in h. Eg. in Isodypnopinakolin-α über. (Bull. Acad. roy. Belgique **1900**. 293—313. Gand. Univ.-Lab.) RUFF.

L. Bruner und **St. Tolloczko**, *Über die Geschwindigkeit der Esterbildung aus Benzoylchlorid und aliphatischen Alkoholen.* Vff. legen ihren Unterss. am Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl-, Isoamyl- und Isokaprylalkohol die Gleichung:

$$C_6H_5COCl + ROH = C_6H_5COOR + HCl$$

zu Grunde u. bestimmen für diese, bei hinreichend großem Alkoholüberschuß monomolekulare Rk. nach der bekannten Gleichung:

$$K = \frac{1}{A} \log. \frac{A}{A-x}$$

die Konstanten *K*, die in Tabellen niedergelegt sind. Aus denselben ergiebt sich, daß die Geschwindigkeitskonstanten mit steigendem Molekulargewicht des A. stark abnehmen und auch mit der Zeit stets kleiner werden, aus welch' letsterer Thatsache zu schließen ist, daß die durch obige Gleichung ausgedrückte Rk. von Nebenrkk. begleitet wird, die den Verlauf komplizierter gestalten, als es nach dem monomolekularen Gesetze der Fall sein sollte. (Bulletin de l'Académie des sciences de Cracovie. **1899**. 475—87. November 1899. Sep. v. Vf. Cracovie.) RUFF.

L. Bruner, *Beiträge zur chemischen Dynamik. Dynamische Beobachtungen über die Bromierung des Benzols.* Die Bromierung des *Benzols* nach der Gleichung:

$$C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5Br + HBr$$

soll zum Stillstand kommen, wenn 50% Bzl. bromiert worden sind — dies widerspricht den gewöhnlichen Ansichten über die Natur des chemischen Gleichgewichtszustandes, da die Rk. keine umkehrbare ist. — Vf. verfolgte die Rk. in der Weise, daß er das Brom in zugeschmolzenen Kügelchen in Probierröhren mit der berechneten Menge Bzl. zusammenbrachte, die Kügelchen zerbrach, die Probierröhren zuschmolz u. bei Zimmertemperatur stehen ließ. Nach Ablauf der Reaktionszeit brachte er das Prod. in konz. KJ-Lsg. und bestimmte den Bromverbrauch durch Titration des ausgeschiedenen Jods in der üblichen Weise. Die äußerst geringe B. von p-Dibrombenzol neben der Hauptrk. wurde nicht berücksichtigt.

Aus den Tafeln ergiebt sich, daß die Bromierung keineswegs bei 50% Brombenzol stehen bleibt, sondern mit wachsender Verzögerung sich asymptotisch dem theoretisch gefolgerten Ende nähert (nach 150 Tagen 94,1%). Für die Geschwindigkeit der Bromierung ist nur die Bromkonzentration maßgebend, wie denn auch verd. Lsgg. von Br in Bzl. sich sehr lange halten; ein katalytischer Einfluß des Brombenzols auf die Bromierung ist nicht vorhanden, Feuchtigkeit beschleunigt die Bromierung. Bromierungen in überschüssigem Bzl. zeigten, daß allein der nach bimolekularem Gesetz für äquivalente Mengen berechnete Geschwindigkeitskoëffizient einen nicht allzu bedeutenden Schwankungen unterworfenen Mittelwert liefert, während andere Koëffizienten einen stetig abnehmenden Gang zeigen. Die Rk. ist also bimolekular, und die im Überschuß vorhandenen Äquivalente Bzls. sind an der Rk. nicht beteiligt.

Der katalytische Einfluſs des J ist bei 1% des angewendeten Bzls. durch eine zehnfache — bei 2% durch eine vierzigfache Vergrößerung der Geschwindigkeitskonstanten gekennzeichnet, so daſs z. B. bei der Bromierung von 60 g Br in drei Äquivalenten Bzl. (2% J) nach sieben Tagen 51,1 g C_6H_5Br = 85% Ausbeute zu erhalten sind. (Bulletin de l'Académie des sciences de Cracovie **1900**. Januar. Sep. v. Vf. [8/1.] Cracovie.) RUFF.

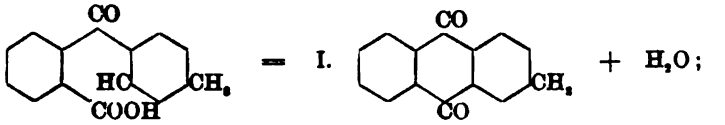
E. I. Montague, *Die Einwirkung von Salpetersäure auf die drei isomeren Chlorbenzoësäuren und einige ihrer Derivate.* Vf. stellte sich die Aufgabe, an den drei Chlorbenzoësäuren, ihren Methylestern, Amiden und Mono- und Dimethylamiden den Einfluſs einer Änderung in der Säurefunktion oder der Temperatur (0° und gewöhnliche Temperatur) auf den Ort und die Zahl der eintretenden Nitrogruppen festzustellen und zu ermitteln, inwieweit das Chlor in verschiedenen Stellungen zu den Amidgruppen das Verhalten dieser beeinfluſst. Dabei ergab sich, abgesehen von unbedeutenden Differenzen mit den Angaben anderer Forscher, daſs sich bei 0° sowohl bei den Methylestern, wie auch den Amiden und Methylamiden als Hauptprodd. die Derivate derselben Nitrobenzoësäuren bildeten, welche bei den Säuren selbst als Hauptprodd. erhalten worden waren, und daſs die am wenigsten beständigen Amidderivate diejenigen der 4-Chlor-3-nitrobenzoësäure sind. Bei gewöhnlicher Temperatur bildeten sich bei den Amiden und Methylamiden Stickstoffmonoxyd, eine Nitrobenzoësäure und bezw. Methylnitrat oder Dimethylnitramin. Die FF. der untersuchten Verbb. entsprechen durchweg den an analogen Verbb. beobachteten Regeln.

1. Derivate der *o-Chlorbenzoësäure: Chlorid*, F. —4°; Kp_{772}. 229—230°. *Methylester*, $Kp_{761,4}$. 234—235°. *Monomethylamid*, F. 121,5°. L. in verd. A. Monokline Platten. — *Dimethylamid*, F. 13,5°; Kp_{14}. 158°. Farblose Fl. — *2-Chlor-5-nitrobenzoësäurechlorid*. Fest. Kp_{11}. 157—158°. — *2-Chlor-5-nitrobenzoësäuremethylester*, F. 73°. Nadeln aus Methylalkohol. — *2-Chlor-5-nitrobenzoësäureamid*, F. 178°. Nadeln aus W. — *2-Chlor-5-nitrobenzoësäuremethylamid*, F. 174°. Nadeln aus verd. A. — *2-Chlor-5-nitrobenzoësäuredimethylamid*, F. 124,5°. Monoklin, aus Ä.

2. Derivate der *m-Chlorbenzoësäure: Chlorid*, Kp. 222°. *Methylester*, $Kp_{761,5}$. 231°. *Monomethylamid*, F. 75°. Nadeln aus verd. A.; krystallisiert aus W. mit 1 Mol. H_2O. — *Dimethylamid*, F. 61°. L. in Ä.-PAe. Platten. — *3-Chlor-6-nitrobenzoësäurechlorid*, Kp_{17}. 167°. — *3-Chlor-6-nitrobenzoësäuremethylester*, F. 48,5°. L. in Methylalkohol. — *3-Chlor-6-nitrobenzoësäureamid*, F. 154°. Nadeln aus Ä. — *3-Chlor-6-nitrobenzoësäuremethylamid*, F. 134°. Nadeln aus verd. A. — *3-Chlor-6-nitrobenzoësäuredimethylamid*, F. 104,5°. Nadeln aus Ä.-PAe.

3. Derivate der *p-Chlorbenzoësäure: Chlorid*, Kp_{18}. 111,5°. — *Methylester*, F. 42°. — *Amid*, F. 179°. — *Monomethylamid*, 161°. Nadeln aus verd. A. — *Dimethylamid*, F. 59°. Nadeln aus Ä.-PAe. — *4-Chlor-3-nitrobenzoësäurechlorid*, F. 51°; Kp_{21}. 170°. — *4-Chlor-3-nitrobenzoësäuremethylester*, F. 83°. Nadeln aus Methylalkohol. — *4-Chlor-3-nitrobenzoësäureamid*, F. 156°. Platten aus A. — *4-Chlor-3-nitrobenzoësäuremethylamid*, F. 135,5°. Platten aus A. — *4-Chlor-3-nitrobenzoësäuredimethylamid*, F. 113,5°. Tafeln aus A. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 46—78. Mai. Univ.-Lab. Leiden.) RUFF.

H. Limpricht und **O. Wiegand**, *Über die p-Toluyl-o-benzoësäure.* Die B. von β-Methylanthrachinon durch H_2O-Abspaltung aus p-Toluyl-o-benzoësäure (ELBS, J. pr. Chem. [2] **41**. 4; C. **90**. I. 320; LIMPRICHT, LIEBIG's Ann. **299**. 304; C. **98**. I. 504) läſst sich einfach durch die von dem einen der Vf. (LIMPRICHT) früher schon benutzte Formulierung veranschaulichen:



überdies spricht das Verhalten der p-Toluyl-o-benzoësäure gegen kohlensaure Alkalien dafür, dafs sie eine Carboxylgruppe enthält und nicht eine Hydroxylgruppe, wie sie das der Formel der Benzoylbenzoësäure (HALLER und GUYOT, C. r. de l'Acad. des sciences **119**. 139; C. **94**. II. 368) nachgebildete Schema von GUYOT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 969; C. **98**. I. 210) aufweist. HALLER u. GUYOT lassen jedoch neuerdings (C. **1900**. I. 260) für die S. auch die von den Vff. bevorzugte Formel zu.

β-Methylanthrachinon I. B. aus p-Toluyl-o-benzoësäure und dem achtfachen Gewicht konz. H_2SO_4 bei gelindem Erwärmen. Schwach gelblich gefärbte oder weifse Nadeln (aus sd. A.), F. 175—176°. — *β-Methylanthracen* $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}>C_6H_3\cdot CH_3$. B. durch Erhitzen des mit Zn-Staub und Bimsteinstückchen gemischten β-Methylanthrachinons. Weifse Krystallschuppen (aus h. A., nach vorhergehendem Kochen mit Zn-Staub u. NH_3), F. 207°. — *β-Anthrachinoncarbonsäure*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}>C_6H_3\cdot COOH$. B. durch Oxydation des β-Methylanthrachinons mittels Kaliumchromat und mäfsig verd. H_2SO_4 (BÖRNSTEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2609). Büschelförmig vereinigte Nadeln (aus h. A.), F. 290—292° (bisher höchstens 284° beobachtet). Beim Sublimieren zers. sich die S. teilweise unter CO_2-Abspaltung.

Bei sehr geringem Drucke (unter 10 mm) scheint *p-Toluyl-o-benzoësäure* unzersetzt zu destillieren. Erhitzt man die S. jedoch unter Atmosphärendruck auf oder über 260°, so verflüchtigen sich nur Spuren derselben, hauptsächlich spaltet sich W. ab unter B. von Verbb., die, ähnlich der Digallussäure und dem Tannin (WALDEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3167; C. **99**. I. 426), durch Aneinanderlagerung mehrerer Moleküle der S. unter H_2O-Austritt entstanden gedacht werden können. Ihre vollständige Trennung und Reindarst. gelang nicht, da sie nicht krystallisieren und in ihren Löslichkeitsverhältnissen nicht sehr verschieden sind. Wie es scheint, bilden sich ähnliche Prodd. durch Austritt von HCl beim Erhitzen des Chlorürs der p-Toluyl-o-benzoësäure (GUYOT, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 970) unter vermindertem Drucke bis auf 190°, oder beim Erwärmen der Toluylbenzoësäure mit $POCl_3$ und Eg. am Rückflufskühler. Auch in diesem Falle war eine scharfe Trennung der einzelnen Verbb. nicht zu erreichen. Dafs es sich aber thatsächlich um Körper handelt, die durch H_2O-Austritt aus Toluylbenzoësäure entstanden sind, geht daraus hervor, dafs diese Verbb. beim Kochen mit alkoh. KOH W. aufnehmen und wieder in Toluylbenzoësäure übergehen, sowie, dafs sie wie diese S. bei der Oxydation Benzophenondicarbonsäure liefern. (LIEBIG's Ann. **311**. 178—93. 7/6. [8/3.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

C. Loring Jackson und **R. W. Fuller**, *Notiz über die Konstitution des Di-p-brombenzylcyanamids*. Die Vff. beschreiben in dieser Arbeit die Umwandlung des Silbersalzes des Cyanamids in ein Dialkylcyanamid und die Konstitutionsbestimmung dieses Körpers. Theoretisch kann ein Dialkylcyanamid, das sich von Silbersalz des Cyanamids ableitet, eine von folgenden beiden Formeln haben: R—N=C=N—R oder R_2=N—CN. Die Untersuchung zeigt, dafs das hier besprochene Derivat ein wahres Cyanamidderivat und kein solches des Carbodiimids ist. Über die Konstitution des Cyanamids selbst oder seines Silbersalzes sagt dies jedoch nichts aus, weil die B. dieser Verb. auch aus der Carbodiimidformel des Silbersalzes zu erklären

ist, wenn man anstatt direkter Substitution des Silbers durch Alkyl Anlagerung von Alkylbromid und Abspaltung von Bromsilber annimmt.

$$AgN{=}C{=}NAg \longrightarrow AgN{=}CBr{-}NRAg \longrightarrow AgN{=}C{=}NR$$
$$AgN{=}C{=}NR \longrightarrow AgN{=}CBr{-}NRR \longrightarrow N{\equiv}C{-}NR_2.$$

Di-p-brombenzylcyanamid, $(C_6H_4BrCH_2)_2NCN$. Das Silbersalz des Cyanamids (WALTHER, J. pr. Chem. **1896**. 510; C. **97**. I. 367) wird mit einer Bzl.-Lsg. von 2 Mol. p-Brombenzylbromid gemischt und am Rückflußkühler 5 Stunden gekocht. Das beim Verdampfen des filtrierten Bzl. zurückbleibende Öl wird in A. gel. und zum Krystallisieren stehen gelassen. Krystalle vom F. 133°; ll. in Bzl., Chlf. und Essigester, wl. in k. A. und Eg., swl. in Ä. und W. Es liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Di-p-brombenzylamin, wodurch seine Konstitution bewiesen ist. (Amer. Chem. J. **23**. 494—500. Juni. Chem. Lab. of Harvard College.) POSNER.

J. Bougault, *Oxydation des Anethols und der analogen Körper (Isosafrol, Isoapiol etc.), welche ebenfalls eine Propenylseitenkette enthalten.* Bei der Einw. von Jod und gelbem HgO in alkoh. Lsg. auf Anethol wird letzteres unter Aufnahme von 1 Atom O quantitativ in einen Aldehyd, $C_{10}H_{12}O_2$, verwandelt. Ebenso verhalten sich die dem Anethol analog zus. Körper, welche wie dieses eine Propenylseitenkette besitzen. — Zur Darst. des *Aldehyds*, $CH_3O{\cdot}C_6H_4{\cdot}C_2H_4{\cdot}CHO$, löst man 10 g Anethol in 50 ccm 95%ig. A., in die vorher 15 g HgO eingerührt worden waren, und setzt so lange Jod in Portionen von 1—2 g hinzu (im ganzen 17,2 g), bis dieses nicht mehr absorbiert wird. Man entfernt das gebildete HgJ_2, verdünnt die Reaktionsmasse mit 200 ccm einer schwachen KJ-Lsg., trennt den ausgeschiedenen Aldehyd ab und reinigt ihn durch die Natriumbisulfitverb. Farblose, geruchlose, stark lichtbrechende, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Fl., Kp. 252—254° ohne Zers., fast unl. in W., wl. in PAe., l. in A., ll. in Ä. und Chlf. Durch Oxydation mittels Ag_2O bei Ggw. von NaOH u. Vermeidung einer Temperatursteigerung wird der Aldehyd gemäfs der Gleichung:

$$C_{10}H_{12}O_2 + Ag_2O + NaOH = C_{10}H_{11}NaO_3 + Ag_2 + H_2O$$

in die korrespondierende *Säure*, $CH_3O{\cdot}C_6H_4{\cdot}C_2H_4{\cdot}COOH$, verwandelt. Farblose Krystalle aus sd. W., F. 57°, swl. in k., wl. in h. W., ll. in A. u. Ä. Die Alkali- und Erdalkalisalze sind in W. sll. Durch weitere Oxydation entsteht Anissäure. — Die aus dem Isosafrol, Isomethyleugenol und Isoapiol entstehenden Aldehyde werden durch Ag_2O ebenfalls in die entsprechenden SS. überführt. Die S. aus Isosafrol, $C_{10}H_{10}O_4$, schm. bei 80°, die aus Isomethyleugenol, $C_{11}H_{14}O_4$, bei 60° und die aus Isoapiol, $C_{12}H_{14}O_6$, bei 97°. Vf. wird auf dieselben später zurückkommen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1766—68. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

J. Kondakow u. **J. Schindelmeiser**, *Zur Synthese in der Terpenreihe. Methyl-1-cyklohexanon-3*, $C_7H_{12}O$, haben Vff. nach der Vorschrift von ZELINSKY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1532; C. **97**. II. 267) mit verd. Schwefelsäure aus Pulegon dargestellt. D^{20}_{20}. 0,9129; D^{20}_4. 0,8961. Kp_{750}. 168,5—169°. $[\alpha]_D = 12°\ 24'$. $n_D = 1{,}44777$. — *Methyl-1-cyklohexanol-3*, $C_7H_{13}{\cdot}OH$. Darst. Aus dem Keton durch Reduktion neben einem festen Prod., s. unten. D^{20}_{20}. 0,915; D^{20}_4. 0,9135. Kp_{764}. 174°. $[\alpha]_D = 4°\ 7'$. $n_D = 1{,}45809$. — *Methyl-1-cyklohexanolbromid-3*, $C_7H_{13}Br$. Darst. Aus dem A. durch bei −20° gesättigte Bromwasserstoffsäure bei gewöhnl. Temperatur. D^{20}_4. 1,2595. Kp_{11}. 60°. $[\alpha]_D = +1°\ 23'$. $n_D = 1{,}49794$. *Tetrahydrotoluol:*

$$C_7H_{12} = CH_3{\cdot}CH\begin{cases}CH{=}CH\\ CH_2{-}CH_2\end{cases}CH_2 \quad \text{oder} \quad CH_3{\cdot}CH\begin{cases}CH_2{-}CH\\ CH_2{-}CH_2\end{cases}CH.$$

Darst. Aus dem Methylcyklohexanolbromid durch alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade. Leichtbewegliche Fl., riecht nach Äthylen-KW-stoffen. D^{20}_{20}. 0,8022; D^{20}_{4}. 0,8013. Kp_{752}. 103,25—103,5°. $[\alpha]_D$ = +80° 46′. n_D^{20} = 1,44236. Durch Phosphorsäureanhydrid aus dem A. gewonnen, ist der KW-stoff weniger rein, hat vor allem nur $[\alpha]_D$ = 40° 41′. Tetrahydrotoluol addiert in Ggw. von Chlorzink Acetylchlorid unter B. eines *Chlorketons*, das nach Carvon riecht, ein Oxim liefert und durch feuchtes Silberoxyd Chlor gegen Hydroxyl austauscht. Ferner addiert Tetrahydrotoluol Essigsäureanhydrid u. Essigsäure. — Das feste Prod. der Reduktion des Methylhexanons ist wahrscheinlich ein *Pinakon;* mit Wasserdampf nicht flüchtig. Zarte, lange Nadeln, zu Büscheln vereinigt, aus W. F. 73°, verwittert an der Luft und hat dann 83—84°; aus A. krystallisiert, F. 93°. $[\alpha]_D$ = +1° 1′ (1 dcm einer alkoh. Lsg. von 10% bei 20°). In PAe. swl., in k. W. wl., in A. u. Chlf. ll. Die entwässerte Verb. reagiert nicht mit Brom; mit Natrium entwickelt sie Wasserstoff; reagiert mit PCl_5 und mit HCl. Mit bei —20° gesättigter Bromwasserstoffsäure entstehen zwei *Bromide*, ein öliges und ein krystallinisches, F. 126°, das mit feuchtem Silberoxyd eine Verb. vom Geruch des Pelargoniumöls bildet. Vff. geben eine neue Theorie der B. von Pinakonen. (J. pr. Chem. [2] **61**. 477—90. 29/5. [30/4.] Dorpat. Lab. d. pharm. Instituts.) Rassow.

L. Bouveault, *Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Camphen.* Durch Eintragen einer Lsg. von Camphen in der dreifachen Gewichtsmenge Chlf. in stark abgekühlte, rauchende HNO_3, Eingießen der Reaktionsm. in Eisw., Abtrennen der Chloroformschicht und Abdestillieren des Chlf. auf dem Wasserbade erhielt Vf. ein *Additionsprodukt* aus gleichen Mol. Camphen und HNO_3. Dieses Additionsprod. bestand aus zwei Nitraten, von denen sich das eine bei der Vakuum- oder Wasserdampfdest. in seine Komponenten zers. Das beständige Nitrat, $C_{10}H_{16}HNO_3$, ist mit Wasserdämpfen unzers., flüchtig und besitzt den Kp_{10}. 110°. — Dieses Nitrat wäre unter Zugrundelegung der alten Camphenformel der Salpetersäureester eines sekundären A. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot O\cdot NO_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}$ u. müßte bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge nach den Beobachtungen von Maquenne in KNO_3 u. Campher oder ein isomeres Keton zerfallen. Thatsächlich aber lieferte das Nitrat bei der Einw. von alkoh. Kalilauge KNO_3 und Camphen, d. h. es spaltet sich glatt in seine Komponenten.

Dieses Verhalten des Nitrats läßt sich durch die alte Camphenformel nicht erklären. Man muß vielmehr die Nitrate als Salpetersäureester eines tertiären A. betrachten. Das *Camphen* wäre demnach ein KW-stoff, der durch einfache Hydratation in einen tertiären A. übergeht. Vf. ist daher geneigt, die Wagner'sche *Camphenformel* anzunehmen. — Vf. zieht weiter aus einer Reihe von Beobachtungen den Schluß, daß Camphen und Isoborneol verschiedene Kerne besitzen, daß also bei der Umwandlung des einen Körpers in den anderen eine Wanderung stattfindet. Ferner seien *Borneol* u. *Isoborneol* stereoisomere AA., die sich direkt vom Campher ableiten; es erfolge also der Übergang des Isoborneols und Borneols in Campher ohne molekulare Umlagerung. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 533—40. 20/6. Nancy. Lab. d. chem. Inst.) Düsterb.

Jeancard und **Satie**, *Lavendelöle und die Ursachen der Schwankungen ihres Estergehalts.* Vff. haben den Einfluß der Höhe des Standortes der Pflanzen, den Einfluß der Blüte und den Einfluß der Dest. auf den Estergehalt des Lavendelöles studiert. Die Höhe des Standortes der Pflanzen scheint nur eine untergeordnete Rolle zu spielen, womit nicht gesagt sein soll, daß sie keinen Einfluß auf die Feinheit des Geruches ausübt. Die Verss. über den Einfluß der Blüte sind noch nicht abgeschlossen; jedenfalls ist das Öl aus den Blüten in bezug auf Feinheit des Geruches dem Öl der Blätter u. Stengel weit überlegen. In erster Linie ist der Ester-

gehalt des Öles von dem Verlauf der Dest. abhängig. Der Estergehalt wächst konstant von den ersten Anteilen des Destillats bis zu den letzten. Die Dest. muſs daher völlig zu Ende geführt werden, da im anderen Fall das Öl nicht die Gesamtmenge der in den Pflanzen vorhandenen Ester enthält. Die Dest. muſs ferner so schnell wie möglich zu Ende geführt werden, da diesbezügliche Verss. der Vff. ergeben haben, daſs während der Dest. eine teilweise Verseifung der Ester stattfindet. Das Kochen des Öles mit dest. W. genügt bereits, um einen Teil der Ester zu verseifen. Die Ggw. von Salzen im W. begünstigt die Verseifung der Ester in einem Grade, der von dem Salzgehalt des W. abhängt. Man muſs daher zur Dest. ein W. verwenden, welches bei 110° nur einen geringen Rückstand hinterläſst. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 549—54. 20/6. Cannes. Lab. d. Firma JEANCARD & GAZAN.) DÜSTERBEHN.

Jeancard und **Satie**, *Analytische Untersuchungen über einige Jasminöle.* Nach VERLEY (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 314; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 226; C. **99**. I. 564. 848) ist das Methylenacetal des Phenylglykols das riechende Prinzip des Jasmins. HESSE u. MÜLLER (Ber. Dtsch. chem Ges. **32**. 565. 765. 2611; C. **99**. I. 883. 934.; II. 994) haben dagegen dieses Acetal in dem Jasminöl nicht aufgefunden. Vff. weisen darauf hin, daſs das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Jasminöles, die durch sog. „enfleurage à froid" dargestellte Pomade, häufig neben Jasminöl, Orangenblütenöl und Benzoëharz enthalte, die bein Extrahieren der Pomade gleichzeitig mit dem Jasminöl in Lsg. gehen, welcher Umstand bei der Unters. des Öles zu falschen Resultaten führen kann (vergl. die den Vffn. beim Niederschreiben noch unbekannten Darlegungen von A. HESSE, S. 98). Zwei von den Vffn. mit Hilfe von reiner Vaseline gewonnene Jasminöle (I. und II.) gaben folgende Werte:

	$D^{17,5}$.	$[\alpha]_D$ [1]) l = 20 mm [2]) l = 100 mm	Verseifungszahl	Ester, berechnet als	
				Linalylacetat	Benzylacetat
I.	0,9099	+0,30° [1])	103,6	36,26%	27,70%
II.	0,9201	+0,32° [1])	126,0	44,10 „	33,75 „
III.	0,9246	+1,40° [2])	155,0	54,39 „	41,65 „
IV.	0,8900	+3,50° [2])	77,0	26,95 „	20,62 „

Öl III. ist durch Dest. der frischen, Öl IV. der bereits zur Enfleurage benutzten Blüten mittels Wasserdampf gewonnen worden. Die Verseifungungszahl schwankt also zwischen 103 u. 155, wenn man Öl IV. auſser Betracht läſst. Die D. wächst mit der Verseifungszahl, aber nicht proportional mit derselben. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 555—56. 20/6. Cannes. Lab. d. Firma JEANCARD u. GAZAN). DÜSTERBEHN.

Cathelineau und **Hausser**, *Studien über das Kadeöl* [Fortsetzung]. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 577. **21**. 378; C. **98**. II. 376. **99**. I. 1196.) Das von den Vff. aus dem in Natronlauge l. Anteil des Kadeöles isolierte Harz (l. c.) ist frisch dunkelbraun und etwas knetbar, wird aber, wenn es mehrere Monate lang der Luft ausgesetzt war, brüchig und kann dann leicht gepulvert werden. Das zur Unters. benutzte Material war ein Jahr alt. Aus 400 ccm Öl waren 19 ccm Harz erhalten worden. 10 g dieses Harzes wurden in einem Scheidetrichter in 150 ccm 2%ig. Natronlauge gel. und zur Lsg. 100 ccm Ä. hinzugefügt. Man versetzte die Fl. nach und nach mit HCl bis zur sauren Rk., nach jedem Zusatz tüchtig durchschüttelnd, und trennte auf diese Weise das Harz in einen ätherl. und einen ätherunl. Teil. Nach den Verdunsten des Ä. hinterblieben 8 ccm eines halbflüssigen, angenehm riechenden Prod., dessen Zus. noch nicht aufgeklärt ist. Der in Ä. unl. Teil ist eine schwache *Säure* von der Zus. $C_{12}H_{11}O_3$ oder $[C_{12}H_{11}O_3]_X$. Die Reindarst. der S. gelang nicht

vollständig; die aus dem in W. swl. Ba-Salz abgeschiedene S. enthielt noch 1 % Asche. Aus ihren alkal. Lagg. abgeschieden, stellt die S. leichte, braune, amorphe Flocken vor, unl. in k. W. und Ä., wl in A., ll. in Chlf., l. in Eg., löst sich bei mehrstündiger Behandlung mit sd. W. zum geringen Teil. Diese wss. Lag. bleibt in der Kälte bestehen, wird aber durch SS. u. viele Salzlagg. koaguliert. Wird die S. frisch dargestellt, unter W. mit Ä. behandelt, so absorbiert sie eine gewisse Menge desselben und hält diese energisch fest. Erhitzt man die Fl., so entweicht der Ä. nach und nach mit prasselndem Geräusch. Hierbei verwandelt sich die bis dahin amorphe S. in mkr., kleine Krystalle. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 557—59. 20/6. Hospital Saint-Louis. Lab. v. FOURNIER.) DÜSTERBEHN.

H. v. Soden u. **W. Rojahn**, *Über die Auffindung eines aromatischen Alkohols im deutschen Rosenöl.* Seit ca. 10 Jahren werden auf der Kgl. preußischen Domäne Schladebach bei Merseburg Rosenblüten destilliert. Das neben dem Rosenöl übergehende Destillationsw. wird dabei einer nochmaligen Rektifikation unterworfen, welche außer weiteren Mengen Öl auch ein kräftig riechendes „Rosenwasser" liefert. Von dieser Rektifikation bleibt in der Wasserblase ein nur noch wenig riechendes „Rückstandswasser" zurück, welches, ebenso wie das Rosenöl und Rosenw., in der vorliegenden Unters. Verwendung gefunden hat

Der erste der Vff. fand vor einigen Jahren, daß in dem „Rückstandswasser" geringe Mengen eines schweren Öles enthalten waren, welches, in geeigneter Weise gereinigt, alle Eigenschaften des von RADZISZEWSKI entdeckten *Phenyläthylalkohols*, $C_6H_5 \cdot CH_2CH_2OH$, zeigte. Die weitere gemeinschaftliche Unters. bestätigte diese Annahme und ergab weiter, daß das deutsche Rosenöl selbst nur sehr geringe, das aus dem Rosenw. mit Ä. extrahierte Öl hingegen größere Mengen dieses Alkohols, welcher die erste im Rosenöl aufgefundene aromatische Verb. ist, enthält.

Experimenteller Teil. 800 kg „Rückstandswasser" gaben 200 g Öl von D^{15}. 1,014 (mit Ä. extrahiert). Der Phenyläthylalkohol konnte diesem Öl durch wiederholtes Ausschütteln mit viel 5%ig. Natronlauge, welche ihn in geringer Menge auflöst, entzogen werden. Die filtrierte klare Lauge gab dann an Ä. allen Phenyläthylalkohol ab; Kp. 218,5—219° (nach einigem Fraktionieren), D^{15}. 1,024. *Acetat*, Kp. 232°, D^{15}. 1,038. Die Oxydation des Alkohols mit $Na_2Cr_2O_7$ u. verd. H_2SO_4 lieferte neben etwas Essigsäure, Benzoësäure, Phenylessigsäure, Benzaldehyd und Spuren von Phenylacetaldehyd hauptsächlich den *Phenylessigsäurephenyläthylester*, $C_6H_5 \cdot CH_2COOC_8H_9$, lange Nadeln, F. 28°, Kp. ca. 330° (geringe Zers.), mit Wasserdampf schwer flüchtig. Dieselben Prodd. wurden aus dem Öl, welches mit Ä. aus dem „Rosenwasser" extrahiert war (15 kg W. = 18 g Öl), erhalten. Das Öl enthält ca. 35% Phenyläthylalkohol. Ebenso erhielten Vff. aus der bei 210—235° sd. Fraktion des von Stearopten befreiten Rosenöls durch Schütteln mit 4%ig. Natronlauge etwas Phenyläthylalkohol, welcher bei der Chromatoxydation den bei 28° schm. Phenylessigsäurephenyläthylester gab.

Zum Vergleich wurde auch Phenyläthylalkohol durch Reduktion des Phenylacetaldehyds mit Zinkstaub in essigsaurer Lsg. dargestellt (30 Stunden auf Wasserbad erhitzen). Der hierbei direkt gewonnene Essigsäurephenyläthylester wurde verseift und der erhaltene Phenyläthylalkohol durch seinen sauren Phtalsäureester vom F. 188—189° (nach TIEMANN u. KRÜGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 902; C. **96**. I. 1057) gereinigt; D^{15}. 1,0235, Kp. 219°. Die Oxydationsergebnisse waren die gleichen wie oben.

Die Vff. wollen noch andere Rosenpräparate auf ihren Gehalt an Phenyläthylalkohol prüfen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1720—24. 25/6. [13/6.] Leipzig. Lab. von HEINE & Co.) V. SODEN.

A. Seyewetz, *Über die Verbindungen der basischen Farbstoffe mit den sauren Farbstoffen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 529—35. — C. **1900**. I. 911.) DÜSTERBEHN.

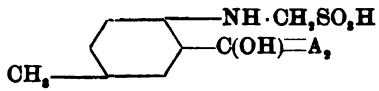
Maurice Prud'homme, *Neue Farbstoffe mit saurer Funktion.* Bei Einw. von Formaldehyd auf Farbstoffe oder Leukobasen mit NH_2-Gruppen bei Ggw. von Natriumdisulfit in saurer Lsg. entstehen Farbstoffe sauren Charakters. Es findet folgende Rk. statt:

$$\text{(I)}\quad CH_2O + SO_2H_2 = CH_2{<}^{SO_2H}_{OH}$$

$$\text{(II)}\quad R{\cdot}NH_2 + CH_2{<}^{SO_2H}_{OH} = R{\cdot}NH{\cdot}CH_2SO_2H + H_2O.$$

10 g Fuchsin werden in 1 l W. gel., dazu kommen 150 g verd. Schwefelsäure von 10%, 50 g Formaldehyd von 40% u. 150 g $NaHSO_3$ von 34° Bé. Man erwärmt 1 Stde. oder läßt 48 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der entstandene Farbstoff färbt auf Wolle im sauren Bade ein schönes Violett, verhält sich also wie ein alkyliertes und gleichzeitig sulfoniertes Fuchsin. Aus p-Nitrodiamidotriphenylmethan entsteht auf analoge Weise ein grüner Säurefarbstoff, aus Thionin ein sulfoniertes Methylenblau, aus Phenosafranin ein leider sehr vergänglicher Farbstoff von rhodaminähnlicher Klarheit. Die Nitraniline geben sehr lebhafte frische Gelbs. Der Fehler aller dieser in der Amidogruppe und nicht im Kern sulfonierten Farbstoffe ist, daß sie sich bei längerem Erhitzen mit Mineralsäuren unter Entweichen von SO_2 zersetzen.

Ein neues alkaliechtes Blau erhielt Vf., indem er Tetramethyldiamidobenzhydrol mit p-Toluidin kondensierte, mit Hilfe seiner Rk. sulfonierte und mit PbO_2 in essigsaurer Lsg. zum Farbstoff oxydierte. Derselbe entspricht dem Typus:



Er zeigt entsprechend der SUAIS-SANDMEYER'schen Regel die den Farbstoffen der Patentblaugruppe eigentümliche Alkaliechtheit. (Mon. scient. [4] **14**. I. 366—67.) MUHLERT.

G. v. Georgievics, *Zur Kenntnis der gefärbten Rosanilinbase und ihrer Färbungen.* Vf. erblickt in der von A. HANTZSCH und G. OSSWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 278; C. **1900**. I. 595) veröffentlichten Arbeit eine neue Stütze seiner früher ausgesprochenen Ansichten über die Rosanilinbase (Monatshefte f. Chemie **17**. 4; C. **96**. I. 699 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2015; C. **96**. II. 832) gegenüber den Einwendungen von HUGO WEIL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1521 u. 2677; C. **96**. II. 243 und **97**. I. 46), und führt einige Reaktionen zum Beweis der Existenz der Rosanilinbase an. Die Rotfärbung, welche die Carbinolbase beim Liegen annimmt, ebenso die Färbung, welche beim Ausgießen einer äth. Rosanilinlsg. auf Papier entsteht, wird auf die B. eines *„rosanilinsauren Rosanilins"* zurückgeführt. (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **109**. II. 301—6. [29/3.*] Bielitz. Lab. d. k. k. Staatsgewerbeschule. — Sep. v. Vf.) FROMM.

G. T. Morgan, *Die Einwirkung von Formaldehyd auf Amine der Naphtalinreihe. II.* Durch die Einw. von Formaldehyd auf Äthyl-β-naphtylamin wird *2 : 2-Diäthyldiamino-1 : 1-dinaphtylmethan* vom F. 197—198° erhalten, wenn die Rk. in k. Eg.-Lsg. ausgeführt wird. Geht die Kondensation in h. alkoh. Lsg. bei Ggw. von Chlorwasserstoff vor sich, so entsteht daneben eine *Verbindung*, $C_{23}H_{19}NO$, vom F. 157—158°. Nach der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode erhält man hieraus *2 : 2-Dibenzoyldiäthyl-1 : 1-dinaphtylmethan*, F. 196°. *1 : 1-Tetramethyldiaminodi-*

naphtylmethan, das aus Dimethyl-α-naphtylamin entsteht, hat den F. 177°. Es liefert nicht wie Tetramethyldiamidodiphenylmethan beim Behandeln mit Bleiperoxyd eine Farbbase. Weitere Unters. der Methylenbasen, die sich vom 1-Brom-2-naphtylamin und 1-Chlor-2-naphtylamin ableiten, hat gezeigt, daſs diese Substanzen nicht nach dem Typus $CH_2:NR$ formuliert werden können, sondern die Konstitution $CH_2(NHR)_2$ haben. Sie vermögen nicht Cyanwasserstoff zu addieren und werden beim Behandeln mit Phloroglucin quantitativ in 2 Mol. der Mutterbase und 1 Mol. Methylenphloroglucin, $(C_7H_6O_3)_X$, zers. Hieraus folgt, daſs die Brom- und Chlorderivate als *Methylendi-1-brom-2-naphtylamin*, $CH_2(NHC_{10}H_6Br)_2$, und *Methylendi-1-chlor-2-naphtylamin*, $CH_2(NHC_{10}H_6Cl)_2$, betrachtet werden müssen. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 131. 13/6.) POSNER.

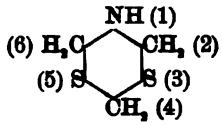
Gustaf Hellsing, *Über das Chrysean*. Das von dem Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1497; C. **99**. II. 91) aus Thioformamid und Cyankalium synthetisierte *Chrysean*, $HS\cdot CH(CN)\cdot NH\cdot CH(CN)\cdot SH$, ist in Eg. ll., in Bzl., CS_2, Chlf. swl.; es färbt sich bei 200° dunkel und schm. bei 204° unter Zers.; durch Kochen mit verdd. SS. und Alkalien wird es zers.; Salpetersäure oxydiert zu Schwefelsäure und Oxalsäure, $KMnO_4$ zu Schwefel u. Oxalsäure; mit salpetriger S. oder, besser, mit Amylnitrit in A. entstehen aus dem Chrysean und allen Derivaten desselben, bei welchen das H-Atom der Imidgruppe nicht substituiert ist, rote Farbstoffe. — Cu-Salz, $(C_4H_4N_2S_2)_2Cu$, aus der alkoh. Lsg. des Chryseans und konz. Kupfersulfatlsg.; olivenbraune, mkr. Prismen; fast unl. in W. und A. — Durch Einw. von W. geht dieses Salz in das Hydrat $(C_4H_4N_2S_2)_2Cu + 4H_2O$ über, das auch entsteht, wenn man wss. oder verd.-alkoh. Lsgg. des Chryseans mit Kupfersulfat fällt; hellbraune, in W. wl. Nadeln. — $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_4H_4N_2S_2\cdot HgCl_2$. Gelbbraune Nädelchen aus A.; unl. in W., A. — Pikrat, $C_4H_4N_2S_2\cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbbraune Nadeln aus A.; l. in W., Ä. — Acetylchrysean, $[HS\cdot CH(CN)]_2N(COCH_3)$, durch Erwärmen des Chryseans mit Acetanhydrid dargestellt; vierseitige, goldglänzende Schuppen aus A., beginnt bei 214° sich zu zers., schm. bei 237°; ll. in A.; l. in Ä.; swl in Bzl.; unl. in W. — Mit Aldehyden und Aceton vereinigt sich das Chrysean im Sinne der Gleichung:

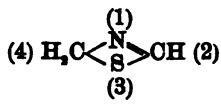
$$\begin{matrix} CN-CH-SH \\ HN< \\ CN-CH-SH \end{matrix} + OC<^{R}_{R'} = \begin{matrix} CN-CH-S \\ HN< \\ CN-CH-S \end{matrix}>C<^{R}_{R'} + H_2O$$

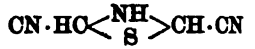
leicht zu Kondensationsprodd., welche durch längeres Kochen mit W., verdd. SS. oder Alkalien wieder in die Komponenten gespalten werden. Die Verbb. sind Derivate des Ringsystems I, für welches der Vf. den Namen „*Dihydroazdithin*" vorschlägt. — Durch kurzes Erwärmen einer alkoh. Lsg. berechneter Mengen Chrysean und Benzaldehyd entsteht das *4-Phenyl-2,6-dicyan-dihydroazdithin*, $C_{11}H_8N_2S_2$; goldglänzende Schuppen aus A.; F. 183—184° unter Zers.; unl. in W.; wl. in Ä., Bzl. — *4-Isopropylphenyl-2,6-dicyandihydroazdithin*, $C_{14}H_{15}N_2S_2$, aus Chrysean und Cuminol, $(C_3H_7)^4C_6H_4(CHO)^1$; gelbe Nadeln aus A.; F. 118° unter Zers.; wl. in Ä.; zwl. in A.; zll. in Bzl.; unl. in W. — *4-o-Oxyphenyl-2,6-dicyandihydroazdithin*, $C_{11}H_8ON_2S_2$, aus Chrysean u. Salicylaldehyd; goldglänzende Nadeln aus A.; F. 187° unter Zers.; zwl. in A.; wl. in Ä.; unl. in W. — *4-Furyl-2,6-dicyandihydroazdithin*, $C_9H_7ON_2S_2$, aus Chrysean und Furfurol; viereckige, glänzende, braune Schuppen aus A.; beginnt bei 180° sich zu zers., schm. bei 184°; zll. in A., Ä.; unl. in W. — *1-Acetyl-4,4-dimethyl-2,6-dicyandihydroazdithin*, $C_9H_{11}ON_2S_2$, entsteht beim Zufügen der berechneten Menge Aceton zu einer w. Lsg. von Chrysean in Acetanhydrid; braune Schuppen; F. 216° unter Zers.; zl. in Essigester; wl. in A.; unl. in W., Bzl.

Das Blei- und Silbersalz des Chryseans gehen leicht unter Abspaltung von Schwefelmetall in Derivate des Kernes II. über, für welchen der Vf. die Bezeichnung

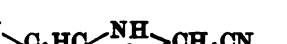
„*Axthiotetrid*“ in Vorschlag bringt. So entsteht z. B. das *2,4-Dicyandihydraxthiotetrid* (III.), wenn man in W. aufgeschlämmtes Chrysean mit der berechneten Menge Silber-

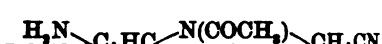
I. 

II. 

III. 

sulfat kocht; gelbweiße Nadeln aus W., die sich am Licht bald röten; F. 103°; sll. in W., A., Ä.; l. in Bzl. — Silbernitratdoppelsalz, $C_4H_6N_6S \cdot AgNO_3$. Nädelchen aus A.; verpufft beim Erhitzen; swl. in W., A. — Quecksilberchloriddoppelsalz, $C_4H_6N_6S \cdot HgCl_2$. Hellgelbe Nadeln aus A.; swl. in W. — Durch Erwärmen von III. mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entsteht die 1-Acetylverb., $C_6H_8ON_6S$; glänzende Nadeln aus A.; F. 189°; wl. in Ä.; ll. in A., W. Die gleiche Substanz bildet sich, wenn man Acetylchrysean mit der berechneten Menge Silbernitrat in A. behandelt. — *2-Cyandihydroaxthiotetrid-4-amidoxim* (IV.) aus 2,4-Dicyandihydroaxtetrid u. Hydroxylamin in A.; hellgelbe Nadeln aus A.; verpufft bei 166°; l. in W., A. — *1-Acetyl-2-cyandihydroaxthiotetrid-4-amidoxim* (V.) aus 1-Acetyl-2,4-dicyandihydroaxthiotetrid u.

IV. 

V. 

Hydroxylamin; hellgelbe, rhombische Prismen; F. 218° unter Zers.; zll. in A., Ä., w. W.; unl. in Bzl., Chlf. — *1-Acetyl-2-cyandihydroaxthiotetrid-4-acetylamidoxim* (VI.)

VI.

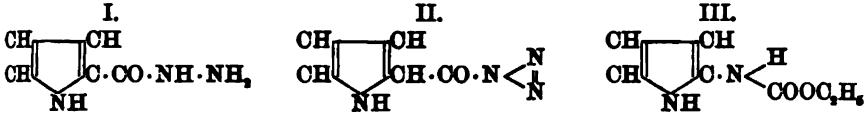
bildet sich, wenn man das Amidoxim IV. mit Acetanhydrid nur gelinde erwärmt, hellgelbe Nadeln, die bei 94° schm., dann erstarren, bei 165° von neuem schm., wieder erstarren und endlich bei 237° unter völliger Zers. schm.; ll. in A., w. W.; fast unl. in Bzl., Chlf. — Kocht man dagegen das Amidoxim mit Essigsäureanhydrid, so erhält man das *1-Acetyl-2-cyandihydroaxthiotetrid-4-diacetylamidoxim* (VII.); durch-

VII.

sichtige Rhomboëder, die bei 170° schm., dann erstarren und nunmehr erst bei 230° (unter Zers.) schm.; unl. in Ä.; l. in A., W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1774—81. 25/6. [Mai.] Univ.-Lab. Upsala.) STELZNER.

A. Piccinini u. L. Salmoni, *Bereitung u. Eigenschaften des α-Pyrrylurethans.* Nach Vorgang von CURTIUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 782; C. **96**. I. 1272) versuchten Vff., durch Umlagerung der Säurehydrazide in der Pyrrolreihe Carboxyl durch Amid zu ersetzen. *Aminopyrrol* aus der *Pyrrol-α-carbonsäure* zu erhalten, gelang bisher nicht, doch sollen die Verss. darüber fortgesetzt werden. — *Pyrrol-α-carbonsäurehydrazid* (I.) entsteht in quantitativer Ausbeute beim Erhitzen des Methyläthers der Pyrrol-α-carbonsäure mit der theoretischen Menge einer 50%ig. wss. Lsg. von Hydrazinhydrat. Aus verd. A. farbloses Pulver, das bei etwa 210° sich gelb färbt und bei 231—232° schm. Zeigt stark reduzierende Eigenschaften, kondensiert sich leicht mit Aldehyden, z. B. mit *Benzaldehyd* zum entsprechenden *Pyrrolhydrazon*, $C_4H_4N \cdot CONH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, farblose Blättchen, F. 164—165°. Einw. von salpetriger S. verwandelt das Hydrazid in das *α-Pyrroylazid* (II.), F. unter Zers. 105°, unl. in k. W., sll. in Ä., l. in k. A. ohne Zers. Nascierender Wasserstoff verwandelt es in

saurer Lsg. in das *Pyrrol-α-carbonsäureamid*, während es beim Kochen mit absolutem A. unter N-Entw. das *α-Pyrrylurethan* (III.) liefert. Letzteres, farblose Nadeln oder



Plättchen, F. 55—56°, die an der Luft und besonders durch Einw. schr verdd. SS. stark verändert werden, verharzt mehr oder weniger rasch in einer Lsg. von verdd. Mineralsäuren. In einer Lsg. von konz. HCl kann das Urethan kurze Zeit gekocht werden, ohne sich zu zers. Mit salpetriger S. giebt das Urethan, in 50%ig. HCl gel., beim Neutralisieren der Lsg. mit Na_2CO_3 das entsprechende *Nitrosoderivat*, $C_4H_4N{\cdot}N(NO)(COOC_2H_5)$, krystallinisches, gelbes Pulver (aus A. und auch aus W.), sich gegen 200° zers., das noch nicht näher untersucht werden konnte. — Zum Schluſs beschreiben Vff. noch kurz das Verhalten des Pyrrylurethans gegen Essigsäureanhydrid, gegen wss. Lsgg. von Ammoniak und Alkalien, wobei, entgegen dem Verhalten anderer Urethane, meist Zers. und Spaltung eintritt. Beim dreistündigen Erhitzen des Pyrrylurethans mit konz. HCl im Einschmelzrohr auf 100° tritt völlige Spaltung des Urethans in NH_3, CO_2, C_2H_5OH und in eine saure feste *Substanz*, l. in Ä., ein, ohne B. organischer Basen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 359—61. 3/6.* Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

G. v. Georgievics und **L. Springer**, *Beiträge zur Kenntnis des Oxydationsprozesses.* I. *Über die Oxydation von Indigo durch Chromsäure bei Gegenwart von Oxalsäure.* Beim Ätzen indigblau gefärbter Baumwollstücke wird meist mit Alkalichromat gedruckt, und das so behandelte Stück durch eine Lsg. von H_2SO_4 und Oxalsäure gezogen. Die hierdurch in Freiheit gesetzte Chromsäure entfärbt die bedruckte Stelle durch Oxydation des Indigos. Eigentümlicherweise verläuft diese Oxydation in Ggw. von Oxalsäure sehr rasch, in Abwesenheit derselben aber sehr träge. Vff. stellen daher Versuche an, um die Wirkungsweise der *Oxalsäure* bei diesem Oxydationsprozeſs kennen zu lernen, variieren die Mengenverhältnisse der SS. u. die Temperaturen u. bestimmen den jedesmaligen Endpunkt der Entfärbung. Es ergiebt sich, daſs die Oxydationsbeschleunigung, welche die Oxalsäure hervorruft, ihrer Menge proportional ist, ihre Wirkung daher eine katalytische ist. Citronensäure, Weinsäure, Salicylsäure, Glycerin, Alkohol, Benzoësäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Essigsäure und Ameisensäure haben eine ähnliche, aber weit schwächere katalytische Wirkung.

II. *Über die Oxydation von Oxalsäure durch Kaliumpermanganat.* Die ersten Tropfen Permanganatlsg., welche beim Titrieren in die Oxalsäurelsg. fallen, werden nach Vff. wesentlich langsamer entfärbt als die folgenden. Vff. schreiben die raschere Wirkung der späteren Tropfen der Ggw. von Mangansulfat zu und beobachten, daſs auch die ersten Tropfen gleich rasch entfärbt werden, falls der Oxalsäure vorher eine Spur Mangansulfat zugesetzt worden ist. Vff. nehmen an, daſs das Permangant auf Mangansulfat unter Bildung von Mangansuperoxyd wirke, und dieses in Ggw. von H_2SO_4 das eigentliche Oxydationsmittel sei. In allen Phasen dieser Oxydation beobachten Vff. die B. eines Superoxydes, dessen Ggw. durch die Abscheidung von Jod aus Jodkalium und die Gelbfärbung von Titanlsgg. nachgewiesen werden kann. Dieses Superoxyd kann nicht wohl Wasserstoffsuperoxyd, muſs vielmehr ein organisches Superoxyd sein, welches Vff. noch zu isolieren hoffen. (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **109**. II. 308—15. 5/4.* Bielitz. Lab. d. k. k. Staatsgewerbeschule. — Sep. v. Vff.) FROMM.

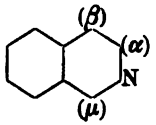
G. André, *Einwirkung von schwefliger Säure u. Schwefelwasserstoff auf Pyridin.* Wird trockenes SO_2 in trockenes Pyridin geleitet, so färbt sich die Fl. stark gelb

und scheidet sofort oder nach einigem Stehen über KOH schöne, gelbe, sehr zerfliefsliche und zers. Blättchen der *Verbindung* $C_5H_5N \cdot SO_2$ ab. — *Pyridintetrathionat*, $(C_5H_5N)_2S_4O_6H_2$, sehr schöne, weifse, leicht zerfliefsliche Blättchen oder Prismen, l. in W. und A., F. ca. 135° unter Zers. und SO_2-Entw., erhielt Vf. durch Sättigen von trockenem Pyridin oder einer 50%ig., absolut-alkoh. Lsg. desselben nacheinander mit SO_2 und H_2S:

$$2C_5H_5N + 3SO_2 + H_2S = (C_5H_5N)_2S_4O_6H_2.$$

Wird eine Mischung von gleichen Teilen Pyridin und W. zunächst mit SO_2 und darauf mit H_2S gesättigt, der entstehende Nd. von S abfiltriert und die Fl. im Vakuum der Krystallisation überlassen, so scheiden sich nach kurzer Zeit prächtige, durchscheinende, zerfliefsliche Krystalle von *Pyridintrithionat*, $(C_5H_5N)_2S_3O_6H_2$, l. in W. und A., F. ca. 105° unter SO_2-Entw., ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1714—16. [18/6.*] Lab. d. Collège de France.) DÜSTERBEHN.

L. Rügheimer, *Über die Py-Benzylisochinoline.* Die Benzylgruppe ist in den Pyridinring des Isochinolins (siehe Formel) nach der Methode einführbar, die von RÜGHEIMER (LIEBIG's Ann. **280**. 36; C. **94**. II. 379), sowie RÜGHEIMER u. KRONTHAL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1321; C. **95**. II. 141) in der Pyridin- u. Chinolinreihe bereits mit Erfolg verwendet werden konnte. — Bei der *Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzoyltetrahydroisochinolin* entstehen zwei Py-Benzylisochinoline. Das in gröfserer Menge erhaltene, bei 117,5—118° schm. wurde als das β-Derivat erkannt; das isomere, bei 103,5° schm. Produkt dürfte die α-Verb. sein, da das Py-Benzylisochinolin, welches durch Erhitzen von Isochinolin mit Benzylalkohol auf 300° oder, besser, unter Zusatz von Isochinolinchlorhydrat auf 220—240°, neben der β-Verb., gewonnen wird, die μ-Verb. darzustellen scheint. Dieses μ-Benzylisochinolin schm. bei 50—52°, giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ α-Pyridincarbonsäure und soll für Verss. zur Synthese des Papaverins, das nach GOLDSCHMIDT ein Tetramethoxy-μ-benzylisochinolin ist, verwertet werden. — Bei der *Einw. des Benzaldehyds auf Benzoyltetrahydrochinolin* entstehen zwei isomere *Benzylchinoline*, deren F. bei 62—64°, bezw. 78—79° liegen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1719—20. 25/6. [9/6.] Chem. Inst. d. Univ. Kiel.) STELZNER.



A. Rauwerda, *Beiträge zur Kenntnis des Cytisins und einige seiner Alkylderivate.* Das auf übliche Weise aus dem Samen von Cytisus Laburnum extrahierte Cytisin läfst sich am besten reinigen durch eine Dest. im Vakuum. Bei 2 mm Druck geht es bei 218° als farblose, erstarrende Fl. über, zum Teil sublimiert es in feinen Nädelchen. Aus A. krystallisiert es in rhombisch hemiëdrischen Krystallen von prismatischem Habitus, a : b : c = 0,6768 : 1 : 0,5574, welche eine aufsergewöhnlich starke Dispersion der optischen Axen für verschiedene Farben zeigen. Mit etwas dinitrothiophenhaltigem Nitrobenzol übergossen, giebt es eine ziemlich beständige, prächtig rotviolette Färbung. Coniin giebt eine ähnliche Färbung, aber sehr unbeständig. Es l. sich in W. bei 16° 1 : 1,28, bei 30° 1 : 0,51; in Chlf. bei 15° 1 : 2,05, bei 30° 1 : 1,76; in CH_3OH bei 15° 1 : 1,28, bei 30° 1 : 0,86; in A. bei 8° 1 : 3,32, bei 26° 1 : 1,99; in Bzl. bei 17° 1 : 30,41, bei 30° 1 : 21,06; in Aceton bei 17° 1 : 12,91, bei 30° 1 : 9,20; in Essigäther bei 18° 1 : 9,16, bei 30° 1 : 7,73. Über das optische Drehungsvermögen des C. giebt Vf. eine umfangreiche Tabelle. $[\alpha]_D$ = —127° 40′ in 15% wss. Lsg. bei 12° C., —101° in 10% alkoh. Lsg. bei 15°, —63° in 10% Chlf.-Lsg. bei 18°, —117° 53′ in 10%iger methylalkoh. Lsg. bei 15°. In wss. Lsg. nimmt die Drehung bis zu einer Konzentration von 20% zu, fällt dann wieder bei

höherer Konzentration. Dasselbe findet nach PRIBRAM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1840) bekanntlich beim Nikotin statt.

Methylcytisin wird aus Cytisin durch Erhitzen mit einem kleinen Überschufs von Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf 100° erhalten. Zur Reinigung wird es am besten im Vakuum destilliert. Krystallisiert aus A. in langen Säulen, aus W. in Tafeln mit 2 aq., erstere sind rhombisch hemiëdrisch, a : b : c = 0,7973 : 1 : 0,9632, letztere rhombisch, a : b : c = 0,61556 : 1 : 1,8572. Ll. in W., Chlf., Methylalkohol, A., Bzl., Aceton. $[\alpha]_D$ in 10%iger Lsg. in W. —234° 10′, in A. —167°, in Chlf. —160° 10′, in Methylalkohol —193° 5′. Die spez. Drehung in wss. Lsg. erreicht ihr Maximum bei ungefähr 25%.

Äthylcytisin konnte nur als Sirup erhalten werden.

Cetylcytisin bildet, aus A. umkrystallisiert, feine, weifse Nadeln, F. 55—56°, ll. in A., Methylalkohol und Chlf., unl. in W. $[\alpha]_D$ in 5% Chlf.-Lsg. —112° bei 8° C., in 5% Methylalkohollsg. —122° 40′. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **12**. 161—73. Juni. Makkum.) MUHLERT.

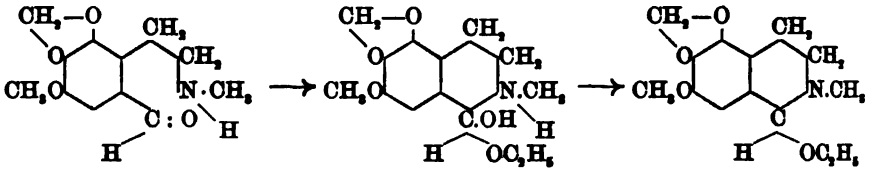
P. J. Trowbridge, *Über einige Abkömmlinge des Strychnins.* In Fortsetzung seiner früheren Arbeit (Arch. der Pharm. **237**. 617; C. **1900**. I. 139) hat Vf. auch die Einw. von Äthylenbromid (vgl. MENÉTRIÈS, J. pr. Chem. **85**. 230), Propylen- u. Trimethylenbromid auf Strychnin studiert.

Strychninbromäthylbromid, $C_{21}H_{22}NO_2 \cdot N(Br)C_2H_4Br$, entsteht schon in der Kälte (langsam) aus Strychnin u. $C_2H_4Br_2$, in Chlf. gel. Weifse Krystalle aus verd. A., schm. noch nicht bei 270°. — *Strychninbromäthylchlorid*, $C_{21}H_{22}NO_2 \cdot N(Cl)C_2H_4Br$, durch Schütteln des Bromids mit frisch gefälltem AgCl erhalten, Nadeln; Goldsalz, $C_{21}H_{22}N_2O \cdot C_2H_4BrCl + AuCl_3$, gelber Nd.; Hg-Doppelsalz, $C_{21}H_{22}N_2O \cdot C_2H_4BrCl + HgCl_2$. — *Strychninvinylhydroxyd*, $C_{21}H_{22}N_2O \cdot N(OH)C_2H_3$, starke Base, bildet sich beim Kochen einer wässerigen Lsg. des Bromids mit Ag_2O; Platinsalz, gelber Nd.; Goldsalz, swl. in W.; Hg-Salz, weifser, kryst. Nd. mit überschüssiger $HgCl_2$-Lsg. Das Nitrat entsteht durch Neutralisieren der Base mit HNO_3, feine Nadeln aus h. W.; Zus.: $C_{21}H_{22}N_2O \cdot N(NO_3)C_2H_3$. Bei Einw. von Cl auf Strychninvinylchlorid (= Lsg. der Base in HCl) entstehen keine einheitlichen Prodd.; mit Chlorw. scheint zunächst die Verbindung $C_{21}H_{22}NO_2 \cdot NCl(C_2H_3Cl_2)$, mit Chlorgas im wesentlichen $C_{21}H_{22}ClNO_2 \cdot N(Cl)C_2H_3Cl_2$ zu entstehen. — Verss., ein Vinylstrychnin durch Kochen einer wss. Strychninvinylhydroxydlsg. mit Ag_2O darzustellen, mifslangen, indem unter Abspaltung der Vinylgruppe Strychnin teilweise regeneriert wurde. Dasselbe war der Fall, als Strychninbromäthylbromid zunächst mit Ag_2SO_4 behandelt u. das Filtrat mit Barytw. dann gekocht wurde.

Beim Erhitzen von Strychnin mit Propylenbromid auf 150° (Rohr) entsteht nur Strychninhydrobromid. Mit Trimethylenbromid bildet das Alkaloid dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur (in Chloroformlsg.) ein *Distrychnintrimethylenbromid*, $C_{21}H_{22}NO_2N(Br) \cdot C_3H_6 \cdot N(Br)O_2NH_{22}C_{21} + 4H_2O$, weifse Nadeln aus verd. A., F. 297°. Das *Chlorid*, $(C_{21}H_{22}NO_2NCl)_2C_3H_6$, entsteht durch Digestion des Bromids mit AgCl, weifse Nadeln, ll. in W.; Pt-Salz rotgelber, Goldsalz citronengelber Nd. — Nitrat, $(C_{21}H_{22}NO_2N \cdot NO_3)_2C_3H_6$, Nadeln; Chromat, gelbe Krystalle; Sulfat, weifse Blättchen. (Arch. der Pharm. **238**. 241—53. 12/6. Marburg. Chem.-pharmazeut. Univ.-Institut.) V. SODEN.

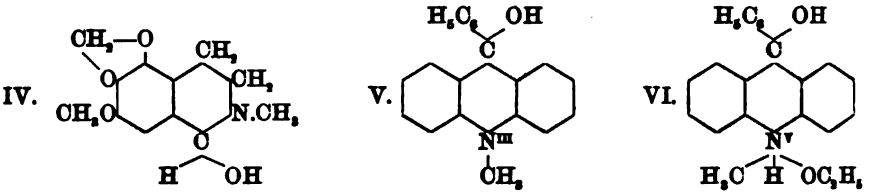
Hermann Decker, *Über einige Ammoniumverbindungen; zur Theorie der sogenannten Ammoniumalkoholate.* Die aus den quaternären Ammoniumsalzen entstehenden ätherl. Oxydihydrobasen besitzen, wie bekannt, die Fähigkeit, sich mit Alkoholen schon bei einfachem Erwärmen zu vereinigen. Dieser Vorgang ist von ROSER für das *Cotarnin* wie folgt gedeutet worden:

I. II. III.

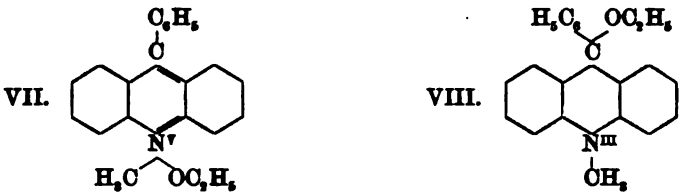


Diese Auffassung ist jedoch nur anwendbar, wenn man das Cotarnin als sekund. Aminoaldehyd (I) formuliert, nicht aber, wenn man ihm die tautomere Formel IV zuschreibt. Da diese Auffassung des weiteren auf die Alkoholate der Triphenylmethan- und Akridinreihe ganz unübertragbar ist, so muſs man die Ursache der Alkoholatbildung in der Gegenwart eines tertiären dreiwertigen Stickstoffatoms suchen und annehmen, daſs z. B. beim *Methylphenylakridiniumhydroxyd* (V.) in den alkoh. Lsgg. intermediär eine leicht dissociierende Ammoniumverb. (VI) entsteht, die sich dann zu dem gleichfalls labilen Ammoniumalkoholat (VII) anhydrisiert, welches sich schlieſslich zu der stabilen Alkoxyldihydroverb. VIII isomerisiert (vergl. HANTZSCH, KALB, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3120; C. **1900**. I. 112).

IV. V. VI.

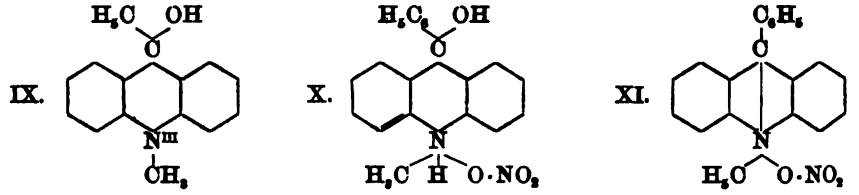


VII. VIII.

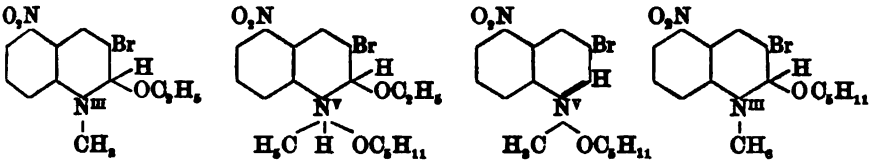


Die Rückbildung der Ammoniumsalze, z. B. des Nitrates, aus den Carbinolen wäre dann durch die Formeln IX—XI wiederzugeben, da hier die vierte Phase, infolge der Beständigkeit der Ammoniumsalze bei gewöhnlicher Temperatur, nicht auftritt:

IX. X. XI.

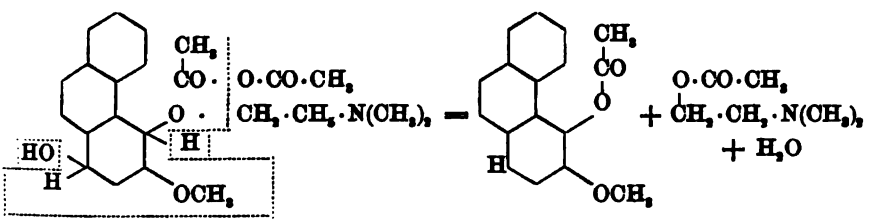


Auch der Übergang des einen Alkoholats in ein anderes beim Erwärmen mit einem Alkohol von anderer Zus. (Vf., J. pr. Chem. [2] **45**. 182; C. **92**. I. 711) ist auf diesem Wege leicht zu deuten; die Umwandlung des *ana-Nitro-β-brom-methylchinolinium-α-äthylats* in das *α-Amylat* würden z. B. folgende Formeln erläutern:



Schliefslich ist auch die Rückwandlung der Alkoholate in die Oxykörper mittels W. in analoger Weise ohne Schwierigkeit zu formulieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1715—18. 25/6. [20/5.]. Moskau.) STELZNER.

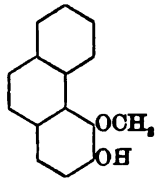
R. Pschorr und **C. Sumuleanu**, *Synthese von Dimethylmorphol und Isomethylmorphol.* (IV. Mitteilung über synthetische Verss. in der Phenanthrenreihe; Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 176; C. **1900**. I. 471.) In der Aufklärung der Konstitution des *Morphins* bedeuteten die Erkennung des N-haltigen Spaltungsprod. als β-Oxäthyldimethylamin, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, durch KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1114; C. **89**. II. 671) und der durch VONGERICHTEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 352; C. **1900**. I. 608) geführte Nachweis, dafs das N-freie Spaltstück, das *Morphol*, ein o-, u. zwar 3,4-Dioxyphenanthren ist, äufserst wichtige Fortschritte. Die Richtigkeit der Folgerungen VONGERICHTEN's ist jetzt von den Vff. durch die Synthese des 3,4-Dimethoxyphenanthrens erwiesen worden, das mit dem Morpholdimethyläther identisch ist (vgl. das folgende Ref.). — Als die Vff. versuchten, durch Verseifung des Dimethyläthers mittels HJ zum Morphol selbst zu gelangen, erhielten sie an Stelle des letzteren ein Oxyphenanthren, das von dem von PSCHORR u. JAECKEL (vgl. das zweitfolgende Ref.) synthetisierten 4-Oxyderivat verschieden war u. mithin das 3-Oxyphenanthren darstellt. — Die Abspaltung der Methylpruppen wurde schliefslich mit Hilfe von Eg. + HCl bei 150° erzielt; das gewonnene Prod. war jedoch nicht völlig zu reinigen. Ebensowenig konnten das aus demselben hergestellte Diacetylderivat u. dessen Chinon ganz frei von anderen Substanzen erhalten werden, doch war die Identifizierung des acetylierten Chinons mit dem Diacetylmorpholchinon mit Hilfe einiger charakteristischer Farbrkk. möglich. — Für die Lsg. der Konstitutionsfrage des Morphins war die Entscheidung wichtig, welches der beiden Hydroxyle des Morphols dem Phenolhydroxyl des Morphins entsprach. Um die Stellung der Methoxylgruppe im Acetylmethylmorphol (aus Codeïn) zu ermitteln, wurde daher auch das 3-Acetoxy-4-methoxyphenanthren synthetisiert. Das demselben zu Grunde liegende, vom vicinalen o-Nitrovanillin aus zugängliche 3-Oxy-4-methoxyphenanthren (*„Isomethylmorphol"*) erwies sich als verschieden von dem *Methylmorphol* VONGERICHTEN's; letzteres, ein Spaltungsprod. des α-Methylmorphimethins aus Codeïn,

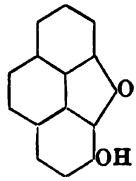


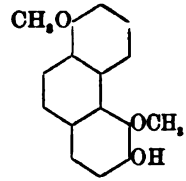
mufs mithin ein 3-Methoxy-4-oxyphenanthren sein. — Die Frage, ob das freie Hydroxyl des Methylmorphols dem Brückensauerstoff oder dem alkoh. Hydroxyl des Morphins entstammt, liefs sich nicht direkt experimentell entscheiden; zu gunsten der ersteren Annahme sprechen jedoch folgende Thatsachen: Durch Erhitzen mit SS. auf 140° verlieren Morphin u. Codeïn 1 Mol. H_2O und gehen in Apomorphin, bezw.

Apocodeïn über. In letzterem sind der Oxazinring und die Methoxylgruppe des Ausgangsmaterials noch intakt; es müssen mithin das alkoh. Hydroxyl und eins der additionellen H-Atome abgesprengt worden sein. Bei der Abspaltung des β-Oxyäthyldimethylamins aus dem Methylmorphimethin unter der Einw. des Acetanhydrids dürfte der Vorgang ein analoger sein (s. die Gleichung auf vorhergehender Seite).

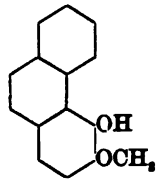
Auch bei der B. des Morphenols (II.) aus dem Morphin (VII.) dürfte nach VONGERICHTEN der ätherartig gebundene Sauerstoff des ersteren aus dem Oxazinring des letzteren stammen. — Die drei Phenanthrole, das *Isomethylmorphol* (I.), *Morphenol* (II.) u. *α-ψ-Thebaol* (III.), welche in Stellung 3 eine HO-Gruppe enthalten, sind sehr beständige Körper; in alkal. Lsg. können sie, ohne Zers. zu erleiden, an-

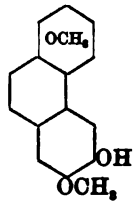
I. 

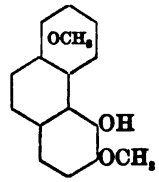
II. 

III. 

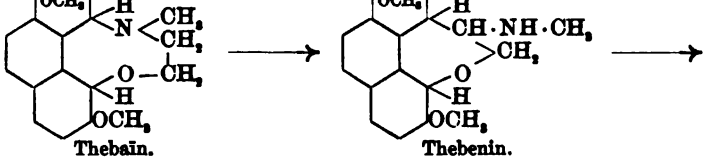
haltend gekocht werden. Im Gegensatz zu ihnen werden das *Methylmorphol* (IV.) und das *Thebaol* in alkal. Lsg. durch den Luftsauerstoff leicht zerstört. Die Vff. sind deshalb der Ansicht, daſs, da das Methylmorphol die OH-Gruppe in Stellung 4 enthält, dies auch beim Thebaol der Fall sein dürfte; sie ändern deshalb die FREUND'sche Thebaolformel V. in VI. um. Bei der Aufstellung seiner Thebaolformel war für FREUND unter anderem maſsgebend, daſs beim Abbau des Thebaïns

IV. 

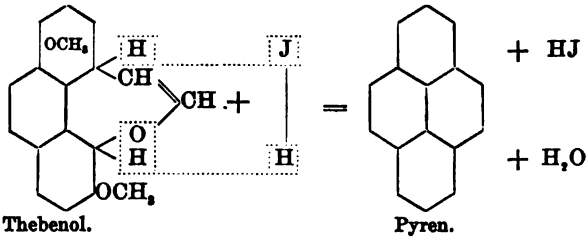
V. 

VI. 

der Geruch nach Vanillin auftrat. Letztere Thatsache ist jedoch auch durch die B. von Isovanillin zu erklären. — Mit der neuen Thebaolformel VI. würde sich der Übergang des *Thebaïns* in *Thebenin*, *Thebenol* und *Pyren* besonders leicht erklären lassen:



Thebaïn. Thebenin.

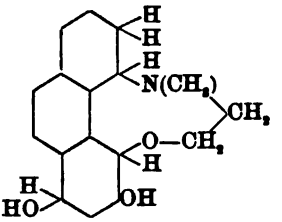


Thebenol. Pyren.

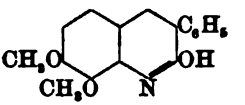
Da aber das freie Hydroxyl des Thebaols nur dem ringförmig gebundenen O-Atom des Thebaïns entsprechen kann, so glauben die Vff., daſs bei der Analogie zwischen Morphin und Thebaïn der Rückschluſs berechtigt ist, daſs auch das freie Hydroxyl des Methylmorphols dem Oxazinring des Alkaloids entstammt; sie befürworten demzufolge in Übereinstimmung mit VONGERICHTEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 356; C. **1900**. I. 608) für das *Morphin* die von KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 747. [**33**. 356. Anm.]; C. **99**. I. 983) ebenfalls schon in betracht gezogene Formel VII., in welcher die Haftstellen des additionellen Moleküls H_2O allerdings noch hypothetisch sind.

I. Synthese des Dimethylmorphols. Ein Gemenge von 16 g phenylessigsaurem Na und 21 g *v-o-Nitrovanillinmethyläther* (F. 55—56°; Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3407; C. **1900**. I. 121) wurde in 105 ccm Essigsäureanhydrid 22—24 Stdn. erwärmt; neben geringen Mengen von *2-Nitro-3,4-dimethoxystilben*, $(CH_3O)_2(NO_2)C_6H_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ [citronengelbe, sechsseitige Blättchen aus 20 Tln. A., F. 122—123° (korr.); ll. in Ä., Aceton, h. Eg., Toluol; wl. in Lg., unl. in W.], bilden sich hierbei 70% der Theorie an *α-Phenyl-2-nitro-3,4-dimethoxyzimmtsäure*, $(CH_3O)_2(NO_2)C_6H_2 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot COOH$; gelbliche Nadeln oder Stäbchen aus verd. A. oder Essigsäure, F. 225° (korr.); ll. in Aceton, h. A., Eg., schwerer in Ä., Bzl., Chlf.; fast unl. in W., Lg.; färbt sich am Licht allmählich rotbraun. — Durch Reduktion mit Ferrosulfat + Ammoniak lieferte die Nitrosäure ca. 70% der Theorie an *α-Phenyl-2-amino-3,4-dimethoxyzimmtsäure*, $(CH_3O)_2(NH_2)C_6H_2 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot COOH$; flache, gelbliche Prismen aus 40 Tln. A., F. 179° (korr.); ll. in Ä., Aceton, Eg., Chlf., h. Bzl.; wl. in h. W.; unl. in Lg. — Durch längeres Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder, leichter, durch Erwärmen mit Acetanhydrid und einer Spur konz. Schwefelsäure, anhydrisiert sich die Aminosäure zum *3-Phenyl-7,8-dimethoxycarbostyril* (VIII.);

VII.



VIII.



flache, meist doppelseitig zugespitzte Nadeln aus 150 Tln. Toluol, F. 247—248° (korr.). — Versetzt man die diazotierte Lsg. von 1 Tl. Aminosäure in 40 Tln. 13%iger Schwefelsäure mit molekularem Kupferpulver, so scheidet sich aus der am Ende der Rk. blaugrün gefärbten Fl. die *3,4-Dimethoxyphenanthren-9-carbonsäure*, $(CH_3O)_2C_{14}H_7 \cdot COOH$, ab; gelbliche Nadeln aus 40 Tln. A., F. 227—228° (korr.); ll. in Aceton, h. Eg., weniger in Ä., Bzl.; unl. in W., Lg. — Fe-Salz. Kurze, gelbliche Nadeln. — Behufs Abspaltung der Carboxylgruppe destilliert man die S. am besten unter ca. 300 mm Druck: *3,4-Dimethoxyphenanthren (Dimethylmorphol)*, $(CH_3O)_2C_{14}H_8$. Glänzende Kryställchen (u. Mkr. annähernd quadratische Blättchen mit abgeschrägten Ecken) aus wenig A. + W., F. 43—44°; Kp_{119}. 298—303°; kl. in W., sonst ll. — Pikrat, $C_{16}H_{14}O_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Rubinrote Krystalle aus alkoh. Lsg., F. 105—106°; zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus pikrinsäurefreien Solvenzien; liefert beim Kochen mit verd. NaOH das Dimethylmorphol leicht zurück. — *Dibromdimethylmorphol*, $(CH_3O)_2C_{14}H_6Br_2$, in Chlf.-Lsg. dargestellt; Nadeln aus Eg., F. 124°; ll. in Chlf., Aceton, Toluol, Ä.; wl. in Eg., A., Lg.; unl. in W. — Durch 2—3-stündiges Kochen von 2 g Dimethylmorphol mit 20 ccm konz. HJ in 40 ccm Eg. entstand das *3-Oxyphenanthren*, $HO \cdot C_{14}H_9$; Nadelbüschel aus verd. A. oder PAe., F. 118—119°;

ll., außer in k. Lg. u. PAe. — Acetylverb., $CH_3CO \cdot O \cdot C_{14}H_9$. Schuppen aus verd. A., F. 114—115°.

II. Synthese des Isomethylmorphols. *α-Phenyl-2-nitro-3-methoxy-4-acetoxyzimmtsäure*, $(NO_2)(CH_3O)(CH_3CO \cdot O)C_6H_2 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot COOH$, aus v-o-Nitroacetvanillin u. phenylessigsaurem Na; Nadeln aus Toluol, F. 178° (korr.); ll. in A., Ä., Aceton, h. Eg., Toluol. — Die zugehörige Aminosäure war nicht rein darstellbar, da sie beim Ansäuern ihrer ammoniakal. Lsg. leicht in ihr Anhydrid, das *3-Phenyl-7-oxy-8-methoxy-2-carbostyril*, $(C_6H_5)(OH)_2(OCH_3)C_9H_2N$, übergeht; Nadeln aus Toluol, F. 243° (korr.); ll. in h. Eg., A., Aceton; wl. in Ä., Toluol; unl. in W., Lg. — Die Ausbeute an *3-Oxy-4-methoxyphenanthren-9-carbonsäure*, $(HO)(CH_3O)C_{14}H_7 \cdot COOH$, aus der diazotierten Aminosäure war nur sehr gering; das noch nicht völlig reine Prod. schied sich aus verd. A. oder Eg. in braunen Nadeln ab, die bei 214—216° (korr.) schm. und in etwa 10 Tln. h. A. oder Eg. l. waren. — Die Abspaltung des Kohlendioxyds ist ebenfalls schwierig; am besten, wenn auch mit sehr geringer Ausbeute, ließ sich das ölige *3-Oxy-4-methoxyphenanthren (Isomethylmorphol)*, $(CH_3O)(HO)C_{14}H_8$, erhalten, als 2 g S. in 30 ccm Eg. 10 Stdn. auf 210—215° erhitzt wurden. — Acetylprod., $(CH_3O)(CH_3CO \cdot O)C_{14}H_8$. Sternförmig gruppierte, flache Spieße aus verd. A., F. 93—94°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1810—23. 25/6. [11/6.*] I. Chem. Inst. der Univ. Berlin.) STELZNER.

E. Vongerichten, *Über den Nachweis der Identität von Dimethylmorphol mit 3,4-Dimethoxyphenanthren.* 2 g *Acetylmethylmorphol*, $(CH_3CO \cdot O)(CH_3O)C_{14}H_8$, wurden im Rohr mit einer Lsg. von 0,4 g Na in Methylalkohol 2 Stdn. auf 100° erhitzt; dann gab man überschüssiges Jodmethyl hinzu und erhitzte nochmals 2 Stunden auf 100°. — Das so gewonnene Prod. erwies sich in seinen Eigenschaften und Derivaten als völlig identisch mit dem von PSCHORR (vgl. das voransteh. Ref.) aus v-o-Nitrovanillinmethyläther synthetisierten *3,4-Dimethoxyphenanthren*, $(CH_3O)_2C_{14}H_8$. — Schützt man die alkal. Lg. des Methylmorphols nicht genügend vor dem Zutritt der Luft, so entsteht als Nebenprod. ein in Eg. wl. Körper vom F. 264°, der wahrscheinlich ein dem Dimethylmorphol analoges Biphenanthrylderivat ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1824—25. 25/6. [11/6.*] Privatlab. Straßburg i. E.) STELZNER.

R. Pschorr und **B. Jaeckel**, *Synthese von 4-Oxyphenanthren.* Der *m-Oxybenzaldehyd* läßt sich nach dem Verf. von E. FISCHER leicht methylieren, wenn er in der berechneten Menge Normalkali gel. und mit einem Überschuß an Jodmethyl 1 Stunde unter Schütteln auf 100° erhitzt wird. Der zu 75—80% der Theorie gewonnene *m-Methoxybenzaldehyd*, $(CH_3O)^3C_6H_4(CHO)^1$, wurde nach RIECHE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2348; C. **89**. II. 792) in den *2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd*, $(CH_3O)(NO_2)C_6H_2 \cdot CHO$, übergeführt. Letzterer ergab bei der Kondensation mit phenylessigsaurem Natrium und Acetanhydrid ca. 70% der Theorie an *α-Phenyl-2-nitro-3-methoxyzimmtsäure*, $(NO_2)(CH_3O)C_6H_2 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot COOH$; Blättchen aus verd. A.; F. 226—227° (korr.); ll. in A., Eg., Essigester, Aceton, Chlf.; schwerer l. in Toluol (ca. 1 : 60) und Ä.; swl. in W.; unl. in Lg. — Ca- und Ba-Salz. Nadeln. — Hg-Salz. Kurze Stäbchen. — Cu-Salz. Hellgrüne Nadeln. — Pt-Salz. Gelbe Nadeln. — Durch Reduktion der Nitrosäure mit Ferrosulfat und Ammoniak bildete sich in guter Ausbeute die *α-Phenyl-2-amino-3-methoxyzimmtsäure*, $(NH_2)(CH_3O)C_6H_2 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot COOH$; citronengelbe, verfilzte Nadeln aus A.; F. 208—209° (korr.); ll., außer in Lg., PAe., W. — NH_4-Salz. Stäbchen. — Ca- und Ag-Salz. In W. wl. Nadeln. — Die diazotierte Aminosäure ergab durch Schütteln der schwefelsauren Lsg. mit Kupferpulver nahezu quantitativ die *4-Methoxyphenanthren-9-carbonsäure*, $(CH_3O)C_{14}H_8(COOH)$; Nadeln aus Toluol; F. 224° (korr.); swl., außer in Aceton. — Durch Destillieren unter 150 mm Druck geht die S. in *4-Methoxyphenanthren*,

$CH_3O \cdot C_{14}H_9$, über; glänzende Blättchen aus verd. A.; F. 68°; kl. in W., sonst ll. — Pikrat, $C_{15}H_{12}O \cdot C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln aus A.; F. 187—188° (korr.). — Das durch Kochen des Methyläthers mit Eg. + rauch. HJ erhältliche *4-Oxyphenanthren* ist nur schwer zu reinigen; es wurde deshalb mittels Essigsäureanhydrid acetyliert. — *4-Acetoxyphenanthren*, $(CH_3CO \cdot O)C_{14}H_9$. Blättchen aus verd. A.; F. 58—59°. — *4-Methoxydibromphenanthren*, $(CH_3O)C_{14}H_7Br_2$, in Chlf.-Lsg. dargestellt; Nadeln aus Eg.; F. 152° (korr.). — Mittels Chromsäure ließ sich das Dibromid in Eg.-Lsg. zum *4-Methoxydibromphenanthrenchinon*, $(CH_3O)C_{14}H_5Br_2O_2$, oxydieren; rötlich-gelbe Nadeln aus Eg., die gegen 160° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1826—29. 25/6. [11/6.*] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

R. Pschorr und **W. Buckow**, *Synthese von 2,3-Dimethoxyphenanthren*. Der *symm. Nitrovanillinmethyläther* läßt sich mit phenylessigsaurem Na durch Essigsäureanhydrid recht glatt zur *α-Phenyl-2-nitro-4,5-dimethoxyzimmtsäure*, $(NO_2)(CH_3O)_2C_6H_2 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot COOH$, kondensieren; verfilzte gelbe Nadeln aus A.; F. 219° (korr.); ll. in Aceton, A., Eg., Toluol, Chlf., schwerer l. in Bzl., Ä.; swl. in W.; unl. in Lg., PAe. — Ag-, Pb- und Pt-Salz. Weiße Nädelchen; Cu-Salz grüner, Fe-Salz gelbbrauner amorpher Nd. — *α-Phenyl-2-amino-4,5-dimethoxyzimmtsäure*, $(NH_2)(CH_3O)_2 \cdot C_6H_2 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot COOH$, aus der Nitrosäure durch Ferrosulfat und Ammoniak gewonnen; gelbe Nadeln aus A.; F. 209° (korr.); ll. in A., Eg., Aceton, Toluol, schwerer in Bzl., Ä.; unl. in W., Lg., PAe. — Ag-Salz farbloser, Pb-Salz gelber, amorpher Nd.; Kupfersalz rotbraune, kugelförmig gruppierte, Pt-Salz farblose Nadeln. — Sulfat, in W. zwl., Chlorhydrat leichter l., Nitrat ll. Nadeln. — Durch Erhitzen mit Eg. u. wenig konz. Schwefelsäure anhydrisiert sich die Aminosäure zum *2-Phenyl-5,6-dimethoxycarbostyril*, $(C_6H_5)(CH_3O)_2C_9H_3N(OH)$; Nadeln aus A.; F. 261° (korr.). Durch Einw. von Kupferpulver auf die diazotierte Aminsäure wurde die *2,3-Dimethoxyphenanthren-9-carbonsäure*, $(CH_3O)_2C_{14}H_7 \cdot COOH$, zu 50—60% der Theorie erhalten; regelmäßig gruppierte Nadeln aus A., die sich bei 260° bräunen und bei 270° (korr.) schm.; ll. in A., Eg., Toluol, Aceton; wl. in Bzl., Ä.; fast unl. in Lg., PAe., W. — Die Destillation der Carbonsäure unter 150—200 mm Druck lieferte 40—45% der theoretischen Menge an *2,3-Dimethoxyphenanthren*, $(CH_3O)_2C_{14}H_8$; unregelmäßig begrenzte Blättchen aus verd. A.; F. 131° (korr.; das isomere Dimethylmorphol schm. bei 43—44°); unl. in W., sonst ll. — Pikrat, $C_{16}H_{14}O_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Spieße aus A.; F. 127—128°; wird von W. zerlegt. — *2,3-Dimethoxydibromphenanthren*, $(CH_3O)_2C_{14}H_6Br_2$, in Chlf.-Lsg. bereitet; verzweigte Nadeln aus Eg.; F. 110° (korr.). — Durch Chromsäure in Eg. lassen sich die beiden Dimethoxyverbb. zu den zugehörigen Chinonen oxydieren. — *2,3-Dimethoxyphenanthrenchinon*, $(CH_3O)_2 \cdot C_{14}H_6O_2$. Dunkelrote Nadeln aus Eg.; F. 304° (korr.). — *2,3-Dimethoxydibromphenanthrenchinon*. Braungelbe Krystalle; F. 158°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1829—32. 25/6. [11/6.*] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. Koenig, H. Grosse-Bohle und **H. Romberg**, *Beiträge zur Selbstreinigung der Flüsse*. I. Eine direkte Oxydation der organischen Stoffe im Oberflächenwasser ist bis jetzt nicht nachgewiesen worden. Vff. haben die bezüglich des Ammoniaks behauptete Oxydation durch Verss. nachgeprüft und sind dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt: 1. Eine direkte Oxydation des NH_3 durch den O der Luft beim dünnen Ausbreiten verd. Ammoniaklsgg. in faserigen Stoffen (sei es Heber- oder Filterform) scheint nicht stattzufinden; die so qualitativ nachgewiesene geringe Menge N_2O_5 kann auch direkt aus der Luft aufgenommen sein. Sie hätte auch für

das Verschwinden des NH_3 in den Flüssen schon deshalb keine Bedeutung, weil das NH_3 in W. — ohne Flächenausbreitung an festen Gegenständen — nach den Verss. Uffelmann's u. a. keiner direkten Oxydation unterliegt. — 2. Setzt man dagegen zu lockeren Filtermassen Garten- (bezw. Acker-) erde nitrifizierende Bakterien, so findet in den Filtern alsbald eine lebhafte Nitrifikation statt. — 3. Auch in den nicht geimpften Filtern von derselben Grundmasse tritt mit der Zeit, wenn die zu filtrierenden Fll. Nitrifikationsbakterien enthalten, oder solche aus der Luft in dieselben gelangen, Nitrifikation ein, welche allmählich, wenn die Fl. auch genügende Mengen organischer Stoffe enthält, der der geimpften Fl. nicht nachsteht. — 4. Die Salpeterbildung verläuft in verd. Fll. mit bis zu 400 mg NH_3-N im l. rascher und vollkommener, als in gehaltreicheren Fll. — 5. Die Nitrifikation und weiter überhaupt die Oxydation durch oxydierende Bakterien wird in den Filtern durch fein verteilte Oxyde, z. B. Manganoxyde, die leicht O abgeben und wieder aufnehmen, unterstützt. — 6. Bei der Nitrifikation in den Filtern findet ein Verlust an freiem N statt (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **1898**. 171; C. **98**. I. 853), der um so gröfser ist, je langsamer die Nitrifikation verläuft, und daher in den Filterstoffen mit Überzug von Oxyden, die leicht O abgeben und die Oxydation unterstützen, naturgemäfs am geringsten sein wird. Es wirken also in den Filtern bei Reinigung fauliger, NH_3-haltiger WW. gleichzeitig neben den nitrifizierenden auch denitrifizierende Bakterien mit. — 7. Die Oxydation der Schwefelverbb. ist, was Vf. früher (Landw. Jahrbb. **1882**. 206; **1883**. 1841) bereits nachgewiesen hatte, nicht oder doch nicht in dem Mafse von der Mitwirkung von Bakterien abhängig, als diejenige des NH_3-N zu Stickstoffoxyden. Sie geht ohne Zweifel, wenigstens zum Teil schon allein, durch den Luft-O vor sich, indes wird dieselbe durch den gebundenen, leicht abtrennbaren O der fein verteilten Manganoxyde unterstützt. — 8. Die Oxydation der organischen Stoffe zeigt keine Regelmäfsigkeiten, weil ein Teil derselben mechanisch in der Filtermasse zurückgehalten wird und dann bei einer darauffolgenden Filtration wieder in Lsg. geht, andererseits die zu ihrer Bestimmung angewandten Verff. mangelhaft und ungenau sind, wie z. B. dasjenige des Glühverlustes und der Oxydierbarkeit. —

Ohne Zweifel spielt die direkte Oxydation der organischen Stoffe bei der Selbstreinigung der Flüsse nur eine untergeordnete Rolle; inwieweit die Bakterien bei der Oxydation mitwirken, erläutern Vff. weiter unten. Man hat in Gewässern, die grofse Mengen organ. und NH_3-N aufnehmen, eine wesentliche Vermehrung an N_2O_5 nicht festgestellt.

II. Im weiteren haben Vff. die Bedeutung der Verdunstung, bezw. der Diffusion bei der Selbstreinigung der Flüsse durch direkte Verss. zu ermitteln gesucht, wobei sie zu dem Schlusse kamen, dafs in diesen Faktoren eine weitere Ursache für die Selbstreinigung der Flüsse liegt. Eine Verminderung der gel. organ. Stoffe beim künstlichen Fliefsen des W. auf 2—4 km durch physikalisch-chem. Wirkungen (Licht, Bewegung, Luft) liefs sich nicht nachweisen. Nur bei 7 km langem Fliefsen des natürlichen Abw. war eine Verminderung der leicht oxydierbaren organ. Stoffe vorhanden, die nicht auf eine Verd. des verwendeten Flufsw. (aus dem Aa genannten Bache) durch anderes reines W. allein zurückgeführt werden konnte. Auch liefs sich unter den vorhandenen Bedingungen ein direkter Einfluss der Bakterien auf die Abnahme der organischen Verunreinigungen und des NH_3 nicht nachweisen. Die Bewegung des W. als solche ist ohne Einfluss auf die Beseitigung der verunreinigenden Bestandteile. Dagegen nimmt der NH_3-Gehalt beim Fliefsen unter Zutritt von Luft und Licht sehr stark ab, eine Abnahme, die in einem gewissen Verhältnis zur Wasserverdunstung steht und demnach in erster Linie von den meteorologischen Verhältnissen abhängig ist. Es findet aber ohne Zweifel gleichzeitig auch eine Diffusion des flüchtigen NH_3 statt. Eine nennenswerte Oxydation des NH_3 beim Fliefsen des W. trat selbst nach Impfen mit Nitrifikationsbakterien nicht ein.

III. Schliefslich teilen Vff. ihre Beobachtungen über die Mitwirkung höherer Wasserpflanzen bei der Selbstreinigung der Gewässer mit. Die Pflanzen Elodea canadensis Ruh., Potamogeton crispus L., Myriophyllum proserpinacoides Gill., Ceratophyllum demersum L. können ihren Bedarf an N aus organischer Quelle decken; dies gilt wahrscheinlich auch für Salvinia natans Willd. und Salvinia auriculata Aubl. Diese und noch einige andere Arten vermögen den organisch gebundenen C in CO_2-freien Lsgg. als Nährstoff aufzunehmen. Harnstoff scheint als N-Quelle sich nicht zu eignen, wahrscheinlich wegen giftiger Nebenwirkung. Auch in Lsgg. von Glykokoll und humussaurem Kalium gelang es vorläufig Vff. nicht, Ceratophyllum und Myriophyllum zum Wachstum zu bringen; Algen gedeihen in diesen Lsgg. sehr gut. Alle Beobachtungen führen zu dem Schlusse, dafs die höheren grünen Wasserpflanzen bei der Selbstreinigung der Gewässer mitwirken. Vff. setzen ihre Verss. fort. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **1900**. 377—401. Juni. Münster i. Pr.) PROSKAUER.

E. Babucke, *Über die Desinfektion mit Typhusbacillen infizierter Badewässer.* Chlorkalk vermag in gewisser Menge und bei bestimmter Zeitdauer der Einw. selbst sehr stark verunreinigtes und mit gröberen flottierenden Fäcespartikeln versetztes Badew. zu desinfizieren. Für ein Vollbad von 200 l genügt eine $^1/_2$stündige Einw. von 200 g Chlorkalk, um eine Vernichtung der Koli- und Typhusbacillen, selbst bei festen Fäcespartikeln, herbeizuführen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **27**. 800—3. Königsberg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

H. Bornträger, *Über das Konservieren von frischen Eiern.* Vf. hat beobachtet, dafs das Eiweifs u. zum Teil auch das Eigelb von Eiern, die in einer Wasserglaslsg. von 10° Bé. gelegen hatten, gelatinös geworden u. durchsichtig wie Horn geblieben war. Er erklärt diese Erscheinung damit, dafs eine dünne Wasserglaslsg. von 10° Bé. sofort die Schale durchdringt und das Albumin des Eies hornartig macht, während starkes Wasserglas von 37—50° Bé. an der Luft rasch erhärtet und infolgedessen ein Eindringen in die Schalen unmöglich ist. (Österr. Chemiker-Ztg. **3**. 295. 13/6. Hannover.) DÜSTERBEHN.

Fritz Netolitzky, *Mikroskopische Untersuchung gänzlich verkohlter vorgeschichtlicher Nahrungsmittel aus Tirol.* Gelegentlich der Durchforschung einer Siedelung aus der La Tène Zeit in der Nähe von Sanzeno, Gemeinde Cles in Südtirol, stiefs der Leiter der Ausgrabung, v. WIESER, auf gröfsere Mengen verkohlten Getreides, von dem Proben aufbewahrt und dem Vf. zur Bestimmung übergeben wurden. Er bestimmte die Proben als Triticum Spelta L. und Panicum miliaceum L. Zwei aufserdem gefundene verkohlte Pflanzenreste erwiesen sich als Haselnüsse, Corylus Avellana L. und als Teile einer Zwiebel, vielleicht Allium sativum. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **3**. 401—7. Juni. Pharmakol. Institut in Innsbruck.) WOY.

Eugen Ackermann, *Über Nahrungsmittelverfälschung im nördlichen Brasilien.* Vf. hat am Gesundheitsamt von Pará beobachtet, dafs ein grofser Teil der importierten Butter mit Talg, Margarine, Pflanzenölen verfälscht ist. Ebenso beklagt sich Vf. über den Mifsbrauch, der mit Antisepticis an den für den südamerikanischen Markt bestimmten Konserven getrieben wird. (Chem.-Ztg. **24**. 540—41. 27/6. Chem. Lab. des Commissão de Saneamento do Pará.) WOY.

Aufrecht, *Über neue Eiweifspräparate. Plasmon* und *Sanatogen* sind Caseïn-Eiweifs, *Soson* wird aus Fleischfaser gewonnen, *Tropon* ist ein Gemisch von vegetabilischem und tierischem Eiweifs. Die genannten Präparate sind so gut wie unl. in W., A., Ä., ohne besonderen Geruch und Geschmack mit Ausnahme von Plasmon, das amphotere Rk. zeigt, vollkommen neutral und werden durch das Enzym des

Pankreas (Trypsin), sowie durch das des Magens (Pepsin) bis auf einen verschwindend kleinen Bruchteil verdaut. Sie haben folgende Zus.:

	Tropon Prozente	Plasmon Prozente	Soson Prozente	Sanatogen Prozente
Wasser	9,77	10,46	9,05	9,22
Eiweiſs	88,76	68,84	85,72	82,72
Ätherlösliche Substanz	0,34	0,52	0,28	0,80
Stickstofffreie Substanz	—	13,02	3,97	—
Mineralstoffe	1,13	7,16	0,98	7,26

(Chem.-Ztg. **24**. 538. 27/6.) Woy.

Pharmazeutische Chemie.

B. H. Paul und **A. J. Cownley**, *Chininhydrochlorid und Caffeïn.* Das als eine chemische Verb. von Chinin mit Caffeïn von Kreidmann bezeichnete *Basicin* ist in W. leichter l. als jedes seiner Komponenten. Das Präparat wird durch Schmelzen von 2 Gew.-Tln. des HCl-, HBr- oder HJ-Salzes des Chinins mit ca. 1 Tl. Caffeïn hergestellt, F. 125°. — Nach den Vff. kann aus der wss. Lsg. des Basicins das Chinin durch NH_3 gefällt, durch Ä. ausgeschieden und vom Caffeïn getrennt werden. F. wurde zu 174° festgestellt, während FF. von Chininhydrochlorid und Caffeïn, beide bei 100° getrocknet, bei 153°, bezw. 228° C. liegen. Eine Mischung beider, bei 100° C. getrocknet, hatte F. 175,5°. F. des Basicins würde also eher eine mechan. Mischung, als eine chem. Verb. anzeigen. In der That besitzt auch eine bloſse Mischung beider Verbb. im obigen Verhältnisse von 2:1 eine Löslichkeit in W., wie das Basicin. Die Elementaranalyse desselben führte zu Zahlen, welche einem Gehalte von 66,5% Chininhydrochlorid und 34,5% Caffeïn (für die trockene Substanz) entsprechen. In wss. Lsg. würde es recht wohl durch die Formel $(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_8H_{10}N_4O_2)HCl$ auszudrücken sein. (Apoth.-Ztg. **15**. 316. 12/5.) Proskauer.

Adolf Jolles, *Fersan, ein neues eisen- und phosphorhaltiges Nähr- und Kräftigungsmittel.* Vf. hat den Eiweiſskörper der Erythrocyten des frischen Rinderblutes analog wie das Nukleohiston, den Eiweiſskörper der Leukocyten, in eine phosphorfreie, dem Histon ähnliche Substanz und in einen eisen- und phosphorhaltigen Eiweiſskörper, der keine Alloxurbasen enthält, gespalten. Diese letztgenannte, in W. l., beim Kochen nicht koagulierende Paranukleoproteïdverb. ist das *Fersan;* sie passiert den Magen unverändert, wird im Darm vollständig resorbiert u. enthält Fe und P in organischer, hochmolekularer Bindung. Die Analyse des Fersans ergab folgende Werte: W. 11,91, Asche 4,59, P_2O_5 0,1203, Fe_2O_3 0,3724, NaCl 3,83, Gesamt-N 13,315, Amid-N 0,2118, Eiweiſs-N 13,1022, Eiweiſs 81,89%. Auf Trockensubstanz berechnet wurden gefunden 96,90% wasserl. Anteil, 88,80% wasserl. Eiweiſs (Acidalbumine). (Pharm. Post **33**. 289. 13/5. Wien.) Düsterbehn.

J. W. Frieser, *Petrolan, ein neues Mittel in der Behandlung gewisser Hauterkrankungen.* Das *Petrolan* ist eine von G. Hell & Co., Troppau, in den Handel gebrachte Mineralölseifenmischung von bräunlichschwarzer Farbe und schwachem, nicht unangenehmem Geruch, die sich leicht und ziemlich vollkommen in die Haut einreiben läſst. Vf. hat das Mittel in einer Reihe von Fällen bei akutem und chronischem Ekzem, sowie bei Psoriasis und anderen Dermatosen mit gutem Erfolg angewendet. Es ist billiger wie Naphtalan u. nach Ansicht des Vf.'s geeignet, dieses in jeder Beziehung zu ersetzen. (Ärztl. Central-Ztg. Wien. **1900**. Nr. 15; Pharm. Post **33**. 289—90. 13/5. Wien.) Düsterbehn.

Charles A. Cameron, *Über käufliches Pepsin.* Vf. hat verschiedene Proben von Pepsin aus dem Handel untersucht; dieselben waren, wie üblich, in Glycerin gel. Das Untersuchungsverf. war das von dem Engl. Arzneibuch angegebene. Von 21 Mustern „Glycerinpepsin" waren nur 4 brauchbar, 9 gänzlich unbrauchbar, und 8 hatten mehr als 90% ihrer verdauenden Kraft eingebüßt. Unter 5 Proben von Pepsin selbst hatten 2 nur eine Verdauungskraft von 25%; von 4 Proben Pankreatin war bloß eine nicht zu beanstanden, 2 waren minderwertig und eine unwirksam. (Pharm. Journ. **64**. 570—71. 26/5.) PROSKAUER.

F. Tretzel, *Zur Beurteilung der Medizinalweine.* Als Medizinalweine sind in erster Linie gute, haltbare, nicht zu junge und nicht zu saure Landweine anzusprechen, deren Alkoholgehalt nicht zu hoch ist (0,44—0,55% S. und 10—11% A.). Krankenweine sollen namentlich weder zu viel Essigsäure, noch zu viel SO_2 oder H_2SO_4 enthalten. Sie müssen ferner frei von Konservierungsmitteln oder künstlichen Süßstoffen sein. — Süßweine haben häufig zu hohen Essigsäure- und Alkoholgehalt (A. ist zum Teil künstlich zugesetzt). Manche enthalten auch viel Gips. — Beerenweine können überhaupt nicht als Medizinalweine angesehen werden. (Pharm. Ztg. **45**. 414. 30/5. Würzburg.) V. SODEN.

W. Kaupitz, *Weinsäuregehalt in ein Jahr altem Succus Rubi Idaei und deren Nachweis im Bodensatz des Rohsaftes.* Nach einjährigem Lagern in einem kühlen Keller hatte ein natürlicher Himbeerpreßsaft in den Flaschen ziemlich reichlich einen rotbraunen Bodensatz, krustenartig an den Glaswandungen abgesetzt. Beim Öffnen der Flaschen machte sich ein starker Kohlensäuredruck und kräftiges Schäumen bemerkbar. Der Satz bestand aus Weinstein. Ob die Weins. gleich nach Gärung der frischen Himbeeren auftritt oder sich erst bei der Lagerung des filtrierten Rohsaftes bildet, ist noch nicht aufgeklärt. Der Saft gab nur schwache Rkk. auf Äpfels. und Citronens., welche bisher als die einzigen SS. des Himbeersaftes galten.

Gleichzeitig mit dem Weinstein hatte sich auch so viel Himbeerfarbstoff ausgeschieden, daß der filtrierte Saft mehr gelb, wie rot aussah. (Pharm. Centr.-H. **41**. 347—48. 14/6. Penzlin.) WOY.

P. Guigues, *Untersuchungen über die Löslichkeit des weißen Scammoniumharzes in Äther.* Um die abweichenden Ergebnisse zu erklären, welche bei Verss. über die Löslichkeit des weißen Scammoniumharzes von verschiedenen Analytikern erhalten worden sind, hat Vf. den Einfluß der gewöhnlichen Verunreinigungen des Ä. (Gehalt an W. und A.) studiert. Das geprüfte Harz selbst hatte einen Wassergehalt von 5,34%. Die Verss. zeigten, daß eine geringe Menge W. genügte, um einen Teil des Harzes ungel. zu lassen, wogegen geringe Quantitäten A. im Ä. das Harz völlig l. in Ä. zu machen geeignet waren. Das angewandte Harz war in einer begrenzten Menge Äther löslich, und es entstand in der Lösung eine Ausscheidung, sobald zu derselben von neuem Ä. zugesetzt wurde. — Auch das bei 100—105° getrocknete Harz hinterließ je nach der Qualität und Quantität des angewandten Ä. verschieden große Mengen unl. Rückstände. (J. Pharm. Chim. [6] **11**. 529—35. 1/6. [15/4.] Beyrut.) PROSKAUER.

B. Grützner, *Über Verunreinigungen in offizinellen Eisenpräparaten. Liquor ferri subacetici*: Der Eisengehalt betrug trotz richtiger D. des Liquors nur 1,34% anstatt 4,8—5%. Der Liquor enthielt als Verunreinigung 1,86% CaO = 5,24% $Ca(C_2H_3O_2)_2$, 0,215% MgO = 0,763% $Mg(C_2H_3O_2)_2$ und außerdem viel freie Essigsäure. Möglicherweise ist zur Fällung der Eisenchloridlsg. nicht NH_3, sondern ein Überschuß von magnesiumhaltiger Schlämmkreide benutzt worden. — *Liquor ferri oxychlorati*: Ein beim Aufbewahren trüb undurchsichtig gewordenes Präparat, welches zwar die richtige D. besaß, aber die Silbernitratprobe des D. A. B. nicht aushielt,

war mit beträchtlichen Mengen von NH_4Cl verunreinigt. Es enthielt 2,778% Cl, 2,188% Fe und 2,802% NH_4Cl. Es ergiebt sich hieraus ein Verhältnis von Fe : Cl wie 1 : 2, während ein den Anforderungen des D. A. B. entsprechendes Präparat Fe und Cl im Verhältnis von 3 : 1 enthält. Das Trübwerden des Liquors ist durch den bedeutenden Gehalt an NH_4Cl verursacht worden. Vf. empfiehlt die Aufnahme einer Prüfung auf Ammonsalze und warnt davor, die D. allein als ausschlaggebend für den Gehalt an wirksamer Substanz zu betrachten.

Liquor ferri sesquichlorati: Da ein Präparat zu viel Oxychlorid zu enthalten schien, sollte letzteres quantitativ bestimmt werden, u. zwar in der Weise, daſs man in einer Probe durch Digerieren mit KJ in Ggw. von HCl den Gehalt an Gesamteisen bestimmte und sodann in einer zweiten Probe die jodometrische Eisenbestimmung ohne HCl ausführte. Die Differenz würde das als Eisenoxyd, bezw. -hydroxyd vorhandene Fe angeben. Bei der Ausführung der Bestimmung beobachtete Vf. die Abscheidung von bronzefarbenen Krystallflitterchen, die wahrscheinlich aus der Doppelverb. von $PbJ_2 + 2FeJ_2$ bestehen. Der Liquor enthielt 0,067% Blei und Spuren von Zn. Blei wird nach der Prüfungsvorschrift des D. A. B. überhaupt nicht aufgefunden, und der Zn-Gehalt war im vorliegenden Falle so gering, daſs er durch die Ferrocyankaliumprobe nicht nachgewiesen werden konnte. — Verdünnt man 10 ccm offizineller Eisenchloridlsg. mit W. auf 100 ccm u. versetzt die Fl. mit 100 ccm einer 10%ig. KJ-Lsg., so entsteht noch bei einem Pb-Gehalt von 0,05% bei gewöhnlicher Temperatur nach ungefähr 2 Stdn. der charakteristische, glitzernde, goldgelbe Nd. der erwähnten Doppelverb. Wird die Fl. in Eisw. gekühlt, so läſst sich sogar noch ein Gehalt von 0,02% Pb erkennen. (Pharm. Ztg. **45**. 481—82. 23/6. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. Zernik, *Zur Entfernung von Protargolflecken*. Konz. Protargollsgg. erzeugen in der Wäsche gelb bis braungelb gefärbte Flecken, die, wenn sie über zwei Tage alt sind, nicht mehr durch w. Seifenw., w. Sodalsg. oder w. Ammoniakfl. entfernt werden können. Auch Chlorkalk wirkt nicht in der gewünschten Weise. Entfernen lassen sich die Flecken dagegen leicht durch eine 10%ige H_2O_2-Lsg. bei Ggw. von NH_3. (Pharm. Ztg. **45**. 491—92. 27/6.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten*. *Aluminium boroformicum* wird nach J. MARTENSON in folgender Weise dargestellt: Eine konz., w. Lsg. von Aluminiumsulfat oder Alaun wird mit einer sehr konz., w. Lsg. von Borax (auf 100 Tle. Aluminiumsulfat oder Alaun 100, bezw. 83 Tle. Borax) gefällt, der Nd. mit destilliertem W. ausgewaschen, in wenig verd. Ameisensäure gebracht u. die Fl. bis zur nahezu vollständigen Lsg. erhitzt. Nach dem Absetzen wird filtriert; eine 10%ige Lsg. besitzt die D. 1,0. — *Fersan*: vergl. JOLLES S. 278. — *Gasterin* wird der nach den Angaben von FRÉMONT von Hunden gewonnene Magensaft genannt. (Pharm. Ztg. **45**. 378. 16/5.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten*. *Eosolsäure Salze* nennt Dr. WENDT die von der Berliner Capsulesfabrik JOH. LEHMANN in den Handel gebrachten Salze der *Sulfosäuren aliphatischer Kreosotester* (WENDT und LEHMANN: DRP. 94078; C. **98**. I. 160). Das Ca-Salz des Trisulfoacetylkreosots, $(C_9H_7S_3O_{12})_2Ca_3$, ist ein graues Pulver von etwas stechendem, äth. Geruch und wenig scharfem Geschmack, l. in 8—10 Tln. k., in 7 Tln. h. W., wl. in A., unl. in Chlf. u. Terpentin, sll. in Salz- und Citronensäure, langsam l. in Essigsäure. Soll als Antiseptikum, sowie bei Diabetes, Phthisis, Nephritis etc. Anwendung finden. Das Silbersalz, $C_9H_7Ag_3S_3O_{12}$, wird als Mittel gegen Gonorrhoe, das Chininsalz, $(C_9H_7S_3O_{12})\cdot(C_{20}H_{24}N_2O_2)_3$, zur Behandlung von Malaria, Influenza etc. empfohlen. — *Lavoderma* ist ein vom Chem. Institut Berlin SW. hergestelltes medizinisches Seifenpräparat,

welches ca. 30% Hydrarg. caseïnat. enthält, ll. ist und die Haut nicht reizt. Wird zur Behandlung parasitärer und mykotischer Prozesse der Haut empfohlen. — *Sapolan* ist ein dermatologisches Präparat aus Lanolin, Seife und einem Naphtolderivat, welches nach MRAČEK bei Ekzemen gute Dienste leistet. (Pharm. Ztg. **45**. 407. 26/5.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Antineon* ist nach den Angaben des Fabrikanten, ANDREAS LOCHER in Stuttgart, ein alkoh. Auszug von Rad. sarsaparillae, Herb. veronicae und Herb. portulacae; wird gegen Gonorrhoe empfohlen. — *Curangin* (C. **99**. II. 991 u. 1125). — *Epinephrin* (C. **99**. II. 882). — *Ferratogen* ist ein dem Ferrinol sehr ähnliches *Eisennuklein*, welches von der Baseler Chem. Fabrik in den Handel gebracht wird. Man kultiviert Hefe auf eisenhaltigem Nährboden, isoliert das gebildete Eisennuklein, verdaut es mit Magensaft u. wäscht es mit salzsäurehaltigem A. bis zum Verschwinden der Eisenrk.; enthält etwa 1% Fe. Gelbgraues Pulver, unl. in W., l. erst nach tagelangem Stehen in Sodalsg., wird durch Magensaft u. Pankreassauszug im Brütofen erst nach mehreren Tagen verdaut, ohne Zers. zu erleiden. Durch $(NH_4)_2S$ tritt erst nach einiger Zeit Grünfärbung u. später Abscheidung von FeS ein. Wird nach CLOËTTA verhältnismäßig leicht vom Darm resorbiert. — *Ixodin* nennt SABBATANI das von ihm mittels physiologischer Kochsalzlsg. dargestellte Extrakt von Holzzecken, welches gleich der Sekretion der Blutegel die Blutgerinnung verhindert. Setzt bei intravenöser Einspritzung den Blutdruck herab und bewirkt bald Herzstillstand und Aufhören der Atmung. — *Seifenspiritus in fester Form* ist eine bei Wasserbadtemperatur hergestellte, gesättigte Lsg. von Mandelseife in 97%ig. A. Wird von VOLLBRECHT als Mittel zur Hände- und Hautdesinfektion empfohlen. (Pharm. Ztg. **45**. 434. 6/6.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Chininchloridsulfat* ist bereits unter dem Namen Chinium hydrochlorico-sulfuricum bekannt u. wird durch Auflösen von 30 g basischem Chininsulfat in 24 ccm HCl (D. 1,050) u. Eindampfen der Lsg. zur Krystallisation erhalten. Enthält 74% Chinin und ist bei gewöhnlicher Temperatur in der gleichen Gewichtsmenge W. löslich. — *Chirol* heißt eine von J. D. RIEDEL, Berlin, hergestellte, farblose, in dicker Schicht gelbliche Lsg. von gewissen Hartharzen und fetten Ölen in einem Gemisch leicht sd. ÄÄ. u. AA. Das Präparat soll bei chirurgischen Operationen und in der Hebammenpraxis zur Desinfektion der Hände dienen und nach R. KOSSMANN diesen Zweck vorzüglich erfüllen. — *Perlkollodium* ist eine neue, angeblich ätherfreie Form des Kollodiums, die sich nach B. CREDÉ unbeschränkt lange flüssig hält, auf der Haut ein klein wenig langsamer eintrocknet, wie das gewöhnliche Kollodium, aber eine festere und zähere Haut wie dieses bildet. Hergestellt wird es von Dr. PERL & Co., Berlin. (Pharm. Ztg. **45**. 483. 23/6.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Formaldehydbisulfit* wird als Desinfektionsmittel empfohlen. — *Hontin* ist ein von SZTANKAY dargestelltes, durch KÖLBL als Darmadstringens empfohlenes Tanninеiweißpräparat. Graubraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, unl. in W., zum Teil l. in A. und Alkalien mit lichtbrauner Farbe, wird durch Eisenoxydsalze schwarzblau gefärbt; A. entzieht dem Präparat Tannin. — *Perlkollodium* (s. vorst. Referat) ist vorläufig nur von der Chemischen Fabrik Helfenberg zu beziehen. (Pharm. Ztg. **45**. 501. 30/6.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Edler, *Wirkung von Nitragin und Impferde auf Lupinen.* Vf. studierte an Topf- und Feldverss. die Wirkung von Nitragin und Lupinenimpferde auf Lupinen. Bei den Topfverss. erhöhte die Impfung mit Nitragin im Vergleich mit den Erträgen ungeimpfter Gefäfse die Kornernte um 38,44%, die Strohernte um 12,17%, die Impfung mit Lupinenerde — die Erträge an Körnern um 106,51% an Stroh um 42,86%. Die mit mehreren Lupinenvarietäten angestellten Feldverss. mifslangen in so fern, als die Pflanzen bald nach dem Aufgehen kränkelten und kaum 10 cm lang wurden. Der Grund hierfür ist nach Vf. in der physikalischen, zu festen Beschaffenheit des zur Verfügung stehenden Bodens zu suchen, auch dürfte der Kalkgehalt des Bodens für die Lupinen zu hoch gewesen sein. Die Verss. zeigen, dafs für Lupinenbau ungeeignete Böden durch Impfung mit Lupinenbakterien allein nicht lupinenfähig gemacht werden können. (Deutsche Landw. Pr. **1899**. 1. Jena; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 296—97. Mai. Ref. MINSSEN.) MACH.

Julius Stoklasa, *Über neue Probleme der Bodenimpfung.* I. Vf. stellt über Impfung des Bodens eine Reihe von Studien in Aussicht, deren erste die vorliegende: „Über die Bedeutung der Bakterien für die Entwickelung der Pflanzen", bildet. Die Wahrnehmung, dafs nicht nur bei der Assimilation des Stickstoffs aus der Luft, sondern auch bei der Resorption der Nährstoffe und der Bildung lebender Moleküle des Pflanzenorganismus die Thätigkeit der Bakterien eine grofse Rolle spielt, veranlafste Vf. zu den vorliegenden Unterss. In eigenen, vor jeder Infizierung gesicherten Glasgefäfsen, durch die während der ganzen Vegetationsdauer ein steriler Luftstrom gesaugt wurde, wurde Brassica oleracea in Böden zur Aussaat und Entwickelung gebracht, die einmal nur sterilisiert, das andere Mal nach der Sterilisation mit folgenden ziemlich verbreiteten Bodenbakterien geimpft worden waren: Bacillus mycoides, B. fluorescens liquefaciens, B. proteus vulgaris, B. subtilis, B. butyricus HUEPPE, B. megathericum, B. urae, B. mesentericus vulgatus, B. coli communae. Die Böden erhielten die nötige Düngung und mit der Bakterienmischung zugleich eine sterile Glukoselsg. (5 g pro Apparat). In den ungeimpften Gefäfsen war nach beendeter Vegetation in keinem Falle eine Infektion nachzuweisen. Die Verss. wurden im 2. u. 3. Jahre unter sonst gleichen Bedingungen derart fortgesetzt, dafs die Samen, welche von den in geimpftem, bezw. in ungeimpftem Boden gewachsenen Pflanzen stammten, wieder in geimpfte, bezw. ungeimpfte Gefäfse ausgesät wurden. Der schon nach dem ersten Jahre sehr auffällige Einfluſs der Bakterien auf die Entw. der Pflanzen wurde hierdurch noch deutlicher veranschaulicht; die ohne Mikroben wachsenden Pflanzen blieben nicht nur in der Entw. zurück, sondern erzeugten auch unvollkommene Frucht, die wiederum immer schwächlicher werdende und schliefslich lebensunfähige Pflanzen zeitigte, während die Pflanzen im geimpften Boden sich durchaus normal verhielten und normale Samen entwickelten. Die Lsg. der Frage, welche Spezies und welche biologischen Prozesse die meiste Bedeutung für die Entw. der Pflanzenwelt besitzen, mufs einer späteren Zeit vorbehalten bleiben. Allem Anschein nach haben die einzelnen Gewächse, bezw. Pflanzengruppen ihre bestimmten Mikrobenspezien, die in einer Art Synergie bei der Aufnahme und Aufspeicherung der Nährsubstanzen behilflich sind. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **3**. 440—46. Prag. Landw. physiol. Vers.-Stat.) MACH.

L. v. Wissell, *Veränderlichkeit des Gewichts einiger künstlicher Düngemittel beim Liegen an der Luft.* Die Kenntnis der Gewichtsveränderungen, welche die verschiedenen Düngemittel in Berührung mit der Luft erleiden, ist nicht nur für den

Chemiker bei der Beurteilung von Analysierproben, die in schlechter Verpackung eingehen, sondern auch für den Landwirt in bezug auf die Aufbewahrung der Düngemittel von Interesse. Vf. stellt daher 50 g-Proben der gebräuchlichsten Düngemittel in flachen, mit durchlöchertem Papier bedeckten Schalen zu verschiedenen Jahreszeiten im Zimmer wie im Freien längere Zeit auf und beobachtet fortlaufend die Gewichtsschwankungen. Über die Ergebnisse werden ausführliche Tabellen gegeben. Die untersuchten *Thomasmehle* erwiesen sich als sehr wenig veränderlich (Maximum der Zunahme 0,6%) trotz des Gehalts an freiem Kalk, der durch Extraktion mit 10% Rohrzuckerlsg. zu bestimmen versucht und nach dieser nicht einwandsfreien Methode zu 2,0—5,2% gefunden wurde. Der freie Kalk ist wahrscheinlich bereits als $Ca(OH)_2$ vorhanden gewesen. *Superphosphate* nehmen je nach Temperatur und Feuchtigkeit der Luft an Gewicht zu oder ab (im Maximum von +9,3 bis −3,7%). Am stärksten hygroskopisch waren die untersuchten *Kainite*, sie verloren wohl in trockener, warmer Luft etwas W., nahmen aber im Freien, besonders bei feuchter Luft sehr viel W. auf, bis zu 31%. *Salpeter* verhält sich ähnlich, (Maximalverlust 1,7%, Maximalzunahme in feuchter Luft 11,1%). Eine Probe *Ammoniumsulfat* zog im Freien ca. 5% W. an, eine zweite Probe war nur sehr schwach hygroskopisch, im Zimmer zeigten beide ganz geringe Gewichtszunahme. (J. f. Landw. **48**. 116—21. 18/5. Danzig. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

H. Bornträger, *Über infizierte phosphorsaure Salze.* Vf. hatte altes phosphorsaures Ammonium u. phosphorsaures Kalium zur Verarbeitung u. Reinigung erhalten. Das erstere Salz entwickelte einen intensiven Geruch nach faulem Harn, das letztere war geruchlos, aber mit Algen von blauer u. roter Farbe bedeckt. Es gelang nicht leicht, die Salze rein zu erhalten. Da solche Erscheinungen auch bei Superphosphaten auftreten können, so empfiehlt Vf., besonders für Sandböden, einen Zusatz von freier *Humussäure* aus Torf, resp. Casseler Braun oder Braunkohle zu machen, wodurch nicht allein jede Infizierung verhindert, sondern auch der Durchgang der l. Phosphorsäure unmöglich gemacht wird. (Österr. Chemiker-Ztg. **3**. 295. 15/6. [Mai.] Hannover.) DÜSTERBEHN.

Max Kaehler und **Martini**, *Apparat zur Vorausbestimmung des Rückganges in Superphosphaten.* Vff. haben nach Angaben von SCHUCHT einen App. hergestellt, durch welchen mit W. angeriebenes, dann eingetrocknetes Superphosphat durch 24 Stunden bei 50—70° einem starken Druck ausgesetzt werden kann. Aus dem Rückgang der wasserl. P_2O_5 nach dieser Zeit lassen sich Rückschlüsse auf das Verhalten der Ware beim Lagern machen. (Chem-Ztg. **24**. 541. 27/6. Berlin.) WOY.

Holdefleifs, *Einfluſs der Gärung auf den Wert des Heues.* Die vom Vf. früher konstatierte Thatsache, daſs zur Gewinnung eines gesunden und schmackhaften Heues nicht nur ein Trocknungsprozeſs, sondern auch nebenhergehend eine normal verlaufende Gärung erforderlich ist, veranlaſste ihn, durch quantitative Unterss., die hierbei vor sich gehenden wesentlichsten chemischen Veränderungen, besonders in bezug auf den Gehalt an Rohfaser, Pentosanen und Amiden, festzustellen. Vf. berichtet über die Zus. der verschiedenen Heuarten (Kleegras, Wiesenheu, mangelhaft gewonnenes Heu und Luzerneheu), die nach verschiedenen Methoden gewonnen worden waren. Die Ergebnisse seiner Unterss. lassen sich kurz in folgendem zusammenfassen: durch den Gärungsprozeſs wird dem Heu erst seine eigentümliche Beschaffenheit verliehen, auf die Förderung einer normalen Gärung ist daher groſser Wert zu legen. Als gutes Mittel erwies sich hierzu, daſs bald nach dem oberflächlichen Abwelken vorzunehmende Aufstellen des Heus in Haufen, noch besser das Zusammensetzen in Reutern, besonders beim Kleeheu. Durch die Gärung wird abgesehen von der Aromabildung die Qualität in so fern verbessert, als eine Verminderung des Roh-

faserergehalts, wahrscheinlich auch Lockerung der zurückbleibenden Rohfaser, eine relative Vermehrung des Gehalts an sonstigen Futterstoffen, besonders an stickstofffreien Extraktstoffen und eine Erhöhung der Schmackhaftigkeit, Bekömmlichkeit und vermutlich auch der Verdaulichkeit eintritt. Auch eine Abnahme des Pentosangehalts und, wenn auch in beschränkterem Maſse, des Gehalts an Reinproteïn scheint durch die Gärung bewirkt zu werden. (Mitt. d. landw. Inst. d. Univ. Breslau **1899**. 59; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 310—15. Mai. Ref. FALKENBERG.) MACH.

Rudolf Woy, *Über Torfmehlmelassefutter II.* (Forts. von öffentl. Ch. **5**. 153; C. **99**. I. 1258.) Torfmehl reagiert gegen Lackmus- oder Azolithmuspapier dem Grade nach schwach sauer, für 5 g wurden 7,3 ccm $^1/_2$ n. Lauge verbraucht. Bei Zugabe auch von alkal. Melasse findet eine eigenartige Umsetzung statt, die Rk. wird kräftig sauer, ohne daſs der Gesamtverbrauch an Lauge sich wesentlich ändert. Es liegen im Torfe sehr reaktionsfähige Pflanzensäuren vor, welche Oxalsäure und Essigsäure aus ihrem Salze zu verdrängen im stande sind. Ein Torfmelassefutter wird daher stets, wenn nicht besonders Kalk zur Absättigung der S. zugesetzt wird, saure Rk. haben und bei längerem Lagern eine Inversion des Zuckers erfolgen.

Bei der Zuckerbestimmung ist auf Rohrzucker, Invertzucker und meist auch auf Raffinose zu achten, letzteres namentlich in der Nähe von Entzuckerungsanstalten mit Strontianitverf. Die Polarisation hat unter Beachtung der Temperatur, am besten 20° C. und des Vol. des im Futter enthaltenen sehr voluminösen Torfmehles zu erfolgen. Vf. benutzt hierfür die Methode der doppelten Verdünnung, löst 31,56 g Futter in 250 und 500 ccm und klärt nur mit Bleizucker, da dieser auf Invertzucker nicht drehungsvermindernd wirkt. Die korrigierte Polarisation des Normalgewichtes ist $\frac{2ab}{a-b}$, worin a die abgelesene Polarisation des 250, b die des 500 ccm Filtrats ist. Bei Abwesenheit von Invertzucker kann unter Zuhilfenahme einer Polarisation nach Inversion des halben Normalgewichtes in 75 ccm W. durch 5 ccm konz. HCl und Benutzung der Raffinoseformel die Raffinose berechnet werden, bei Abwesenheit von Raffinose durch die Clergetformel Rohrzucker neben Invertzucker. Im allgemeinen ist die polarimetrische Zuckerbestimmung im Torfmelassefutter nicht zu empfehlen.

Sicher ist die gewichtsanalytische Bestimmung. 16,5 g Futter werden auf einem mit einem Wattebausch geschlossenen Trichter durch sd. W. in einen 300 ccm Kolben ausgewaschen, die erkaltete Lsg. mit Bleiessig geklärt, aufgefüllt, filtriert, 200 ccm des Filtrates durch 20 ccm Natriumphosphat entbleit, 50 ccm des nunmehrigen Filtrates durch 5 ccm 20 %ige HCl in einem 250 ccm Kolben durch 20 Minuten langes Einstellen in W. von 67—70° nach BORNTRÄGER invertiert, neutralisiert, zur Marke gefüllt und in 50 ccm nach KJELDAHL der gesamte Zucker als Invertzucker bestimmt. Die der KJELDAHL'schen Tabelle entommenen cg Invertzucker geben verdoppelt und mit 0,95 multipliziert % Rohrzucker im Futter. Unter Zugrundelegung eines Gehaltes der Melasse an 48 % Rohrzucker läſst sich das Mischungsverhältnis von Torf und Melasse mit genügender Sicherheit angeben.

Bei dieser Arbeitsweise wird Raffinose zu gleichen Teilen in Dextrose, Lävulose und Galaktose zerlegt. Da bei der Zuckerbestimmung nach KJELDAHL die Faktoren für Kupfer auf Invertzucker und Galaktose nicht sehr verschieden sind, so kommt die Raffinose nahezu völlig in ihrem ursprünglichen Prozentgehalt als Rohrzucker zur Verrechnung. Da aber Raffinose vermutlich ebenso leicht und vollständig verdaut wird, wie Rohrzucker, und der Zucker im vorliegenden Falle ja nur in Rücksicht auf seinen Futterwert zu beurteilen ist, so wird der Käufer des Melassefutters bei dieser Bestimmungsweise und schliefslichen Angabe des Zuckergehaltes jedenfalls nicht benachteiligt. (Z. öffent. Ch. **6**. 201—4. 15/6. [29/5.] Breslau.) WOY.

Otto Klein, *Über die Veränderung der Olivenpreſslinge bei verschiedener Auf-*

bewahrung. In der landwirtschaftlichen Versuchsstation von Lissabon sind Verss. angestellt worden, wie Olivenpreßlinge sich am besten konservieren lassen. Verwendet wurden für einen Vers. (I) Rückstände, welche auf Horden in flacher Schicht getrocknet worden waren und in ein 30 cm hohes Glas gefüllt wurden. Bei den anderen Verss. wurden die feuchten Preßlinge in gleiche Gläser fest eingestampft (II) oder lose eingeschüttet und mit 100 ccm des beim Pressen der Oliven ablaufenden Fruchtwassers (agua ruça) (III) übergossen, schließlich bei gleicher Zugabe fest eingestampft (IV). Die Gläser wurden mit einer Glasplatte zugedeckt, sie zeigten schon nach einigen Tagen eine reiche Pilzvegetation. Bei Vers. I nahm der Fettgehalt in vier Monaten um 2 % ab, der Gehalt an freier S. stieg auf 67,3 %, als Ölsäure berechnet. Bei II sank das Fett in der Trockensubstanz von 17,5 auf 9 %, der Wassergehalt nahm stetig zu, freie S. stieg von 1,18 bis auf 73,1 %. Bei III verminderte sich das Fett um 4,3 %, die freie S. stieg auf 66,5 %, bei IV war der Fettverlust noch nicht 2 %, freie S. 35,5 %. Hiernach sind I und IV für die Praxis am empfehlenswertesten, IV hat noch einen besonderen Vorzug, daß auch das Fruchtwasser nutzbar gemacht wird. Dieses hat D. 1,015 und 4,97 % Trockenextrakt. Vf. teilt folgende Analysen mit:

	Wasser Prozente	Fett Prozente	Protein Prozente	Asche Prozente	K_2O Prozente	Na_2O Prozente
Oliven, frische Substanz	46,60	21,76	5,83	2,25	1,299	0,145
Oliven in der Trockensubstanz	—	40,71	10,93	4,21	2,432	0,271
Preßrückstände, frische Substanz . . .	27,51	12,69	5,38	0,98	0,295	0,056
Preßrückstände in der Trockensubstanz	—	17,51	7,43	1,35	0,408	0,078
Fruchtwasser	95,03	0,095	0,137	0,604	0,354	0,032

	CaO Prozente	MgO Prozente	Sesquioxyde Prozente	P_2O_5 Prozente	SiO_2 Prozente
Oliven, frische Substanz	0,344	0,088	0,022	0,179	0,121
Oliven in der Trockensubstanz	0,644	0,164	0,041	0,335	0,227
Preßrückstände, frische Substanz . . .	0,206	0,027	0,070	0,100	0,068
Preßrückstände in der Trockensubstanz	0,285	0,038	0,097	0,137	0,094
Fruchtwasser	0,034	0,017	0,004	0,063	0,004

(Zeitschr. f. angewande Chemie **1900**. 635—37. 26/6. Lissabon. Woy.

Analytische Chemie.

L. **L'Hôte**, *Reine Salzsäure als Reagens und ihre Haltbarkeit.* Bei Darst. von HCl aus NaCl und Schwefelsäure kann bei einem Nitrosegehalt der letzteren Chlor gebildet werden. Vf. hat aber auch beobachtet, daß sich Chlor in der Salzsäure durch Einw. direkten Sonnenlichtes bilden kann, und zwar beträchtlich genug, um durch den Geruch wahrnehmbar zu werden. Die B. geht in gleicher Weise in weißen, wie in schwarzen, gelben oder roten Gläsern vor sich. Salzsäure darf daher nur in zerstreutem Lichte aufbewahrt werden. Man weist das Chlor nach durch Entfärben einer schwachen Indigolsg. beim Kochen oder durch Einbringen von Blattgold und B. von Cassiuspurpur mit dem Reagens von Salvétat. (Ann. Chim. anal. appl. 5. 208—9. 15/6.) Woy.

Rudolf Woy, *Vorbereitung von Mehlproben zur mikroskopischen Untersuchung.* Die Isolierung der Kleienteile eines Mehles gestaltet sich gegenüber den bisher hierzu vorgeschlagenen Verff. sehr einfach bei Benutzung des neuen, von KÖNIG ausgearbeiteten Vf. der Rohfaserbestimmung (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **1**. 3 u. **3**. 164; C. **98**. I. 420 u. **99**. II. 1000). 10 g Mehl werden in einer Porzellanschale mit Glycerin verrieben, im ganzen mit 100 ccm Glycerin D. 1,23 und 1—2 ccm konz. Schwefelsäure in einen SCHOTT'schen 300 ccm Kjeldahlkolben übergespült, über direkter kleiner Flamme zum Sieden erhitzt und 5 Minuten hierin erhalten. Die M. wird schnell klar, sie wird mit h. W. verd. und durch ein Faltenfilter oder besser durch ein gehärtetes Filter auf grofser Siebplatte unter Anwendung der Wasserstrahlpumpe filtriert. Der Rückstand dient zur mikroskopischen Besichtigung. (Z. öffent. Ch. **6**. 213—14. 15/6. [15/5.] Breslau.) Woy.

O. Brunck, *Die quantitative Bestimmung des Ozons.* Die Unsicherheit der Resultate bei der jodometrischen Bestimmung von Ozon unter anscheinend denselben Bedingungen hat Vf. veranlafst, die Einw. von Ozon auf Jodkalium unter verschiedenen Bedingungen zu studieren.

Der wesentliche Unterschied in den üblichen Bestimmungsmethoden liegt darin, dafs das eine Mal in saurer, das andere Mal in neutraler Jodkaliumlsg. gearbeitet wird. — Als Ozonquelle benutzte Vff. einen App., der erlaubte, ein bestimmtes Volum Sauerstoff unter möglichst sorgfältiger Innehaltung stets gleicher Bedingungen zu ozonisieren. Dabei ergab sich, dafs in neutraler Lsg. stets nur 50—60% von der bei Anwendung einer sauren Jodkaliumlsg. erhaltenen Ozonmenge gefunden wurden. Die Art der S. spielt dabei keine Rolle, ebensowenig sind Licht- und Luftsauerstoff von wesentlichem Einflufs; auch die B. von K_2O_2 und H_2O_2, sowie diejenige von Jodsäureanhydrid infolge von sekundären Rkk. vermögen dies nicht zu erklären, da beim Ansäuern einer Jodkaliumlsg., die solches enthält, mehr oder minder rasch die äquivalente Jodmenge wieder frei gemacht wird.

Eine Erklärung liefs sich durch Vergleich mit der Einw. von H_2O_2 auf KJ-Lsg. finden. H_2O_2 wird nach SCHÖNE durch eine verd. KJ-Lsg. unter Entw. von O zers., und SCHÖNE nimmt zur Erklärung eine hydrolytische Spaltung des KJ und eine Einw. des H_2O_2 auf deren Prodd. (HJ + KOH) an, indem K_2O_2 und J_2 entstehen, die sich nach der Gleichung:

$$J_2 + K_2O_2 = 2\,KJ + O_2$$

umsetzen sollen. Vf. hat diese Gleichung an einer Lsg. von H_2O_2 + KOH nachgeprüft und richtig befunden, ohne dafs dabei jodsaures Kalium gebildet würde. Hiernach wäre also der Ozonverlust bei der quantitativen Bestimmung in neutraler Lsg. auf eine intermediäre B. von K_2O_2 oder eventuell K_2O_4 und Zers. dieses durch Jod unter Entbindung molekularen Sauerstoffs zurückzuführen. Vielleicht tritt aufserdem noch eine Zers. des H_2O_2 durch Ozon ein nach der Gleichung:

$$H_2O_2 + O_3 = H_2O + 2\,O_2.$$

Die Einw. von Ozon auf eine neutrale KJ-Lsg. ist demnach eine recht komplizierte, und es empfiehlt sich deshalb, zur quantitativen Bestimmung eine mit der berechneten Menge S. angesäuerte etwa $^1/_{10}$ normale Jodkaliumlsg. zu verwenden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1832—42. 25/6. [6/6.] Freiberg.) Ruff.

L. Cuniasse, *Analyse von Meeralgen.* Vf. hat häufig Meeralgen auf J, Br, K_2O und Na_2O zu untersuchen. Nach MARCHAND u. KNAUSS wechselt der Gehalt verschiedener Fucusarten an Jod von 0,66—5,35%. Nach MARCHAND haben die Fucus im Hafen von Fécamp 0,2—1,01% Br, 6,07—15,15% K_2O, 15,23—38% Na_2O. Vf. fand diese grofsen Schwankungen bestätigt.

Die frischen Algen werden getrocknet und bei ihrer schweren Veraschbarkeit am besten auf einem eisernen Roste mit Hilfe eines kräftigen Bunsenbrenners verascht. Zum Ausziehen der Asche dient der App., dessen Anordnung aus Fig. 20 ersichtlich ist. Der wss. Auszug aus 100—200 g Asche wird zur Trockene gebracht, mit Braunstein und Schwefelsäure behandelt und die sich bildenden Dämpfe in Lauge aufgefangen. Jod wird durch Palladiumnitrat, Br und Cl durch $AgNO_3$ gefällt. Die Algen lassen sich in gehaltsreiche und -arme scheiden. Vf. hat in gehaltsreichen Algen 0,192—0,423% Br, 0,602—1,408% J, 8,13—26,50% Na_2O und 8,70—23,03% K_2O gefunden; in gehaltsarmen 0,039—0,161% Br, 0,070 bis 0,157% J, 8,50—16,25% Na_2O, 10,80—18,20% K_2O. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 213—15. 15/6.) Woy.

Fig. 20.

Bertram Blount, *Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel im Stahl.* Vf. hat versucht, den Kohlenstoff durch direkte Verbrennung der Stahlspäne zu bestimmen. Beim Erhitzen des nicht weiter zerkleinerten Materials in einem Porzellanrohr im Sauerstoffstrom durch einen Fletscherbrenner (700 bis 800° C.) setzt die Oxydation kräftig ein, hört aber bald auf, da sich der Stahl mit einer undurchlässigen Oxydschicht bedeckt. Der Versuch, den Überzug durch ein Flufsmittel, als welches vor allem PbO in betracht käme, zu beseitigen, scheitert daran, dafs kein Rohrmaterial dabei unangegriffen bleibt. Bei Temperaturen von 1100—1200° C. geht die Verbrennung des Kohlenstoffs in 3—5 g Substanz innerhalb einer Stunde ganz vor sich. Ein ebenfalls verbleibender Kern von metallischem Eisen erwies sich nämlich als kohlefrei. Leider hält das Porzellanrohr die nötige Temperatur nur kurze Zeit aus u. platzt oft während des Vers., aus welchem Grunde diese Methode praktisch unanwendbar wird.

Zur Bestimmung des Schwefels wurden die Stahlspäne in gleicher Weise auf 1200° erhitzt. Hierbei werden jedoch mehr als 20% des Schwefels von dem Eisen zurückgehalten, u. zwar häuft sich der Schwefel in dem bleibenden metallischen Kern geradezu auf, so dafs diese Methode der direkten Verbrennung durchaus versagt. (The Analyst **25**. 141—44. Juni. [7/3.].) Woy.

H. Mennicke, *Zur Analyse der Blei- und Zinnerze, sowie der wichtigsten Blei- und Zinnpräparate und deren Handelsprodukte.* Vf. hat die Aufschliefsung von Zinn- und Bleierzen durch Reduktion mit Zink und HCl bearbeitet, giebt eine Zusammenstellung der bisherigen, das gleiche Thema betr. Veröffentlichungen, bespricht die Ausgangsmaterialien seiner Unterrss. und beschreibt die Anordnung seiner Verss. Der Gang der Reduktion wird zunächst an Bleisulfat und geglühtem Zinnoxyd studiert. Die Reduktion von Bleisulfat geht, besonders bei Ggw. von Platin, leicht, schnell und quantitativ von statten. Der Bleischwamm wurde erst mit HCl, dann mit A. ausgewaschen, in einer Leuchtgasatmosphäre getrocknet und direkt gewogen. Die Resultate sind befriedigend, zum Teil recht genau.

Geglühtes SnO_2 wird durch Zink und HCl vollständig quantitativ reduziert. Die Reduktion zu metallischem Sn ist bei Ggw. von Platin mit HCl 1 : 2 und in der Siedehitze ziemlich glatt und schnell durchführbar. Die maßanalytische Bestimmung des Zinns als Chlorür mit Jod bei Ggw. von Zn ist völlig unbrauchbar, die mit Chamäleon giebt sehr befriedigende Werte. Bei der Reduktion gehen auch im günstigen Falle stets noch Spuren Zinn in Lsg., meist ca. 0,0022 g Sn. Die direkte Wägung des Zinnschwamms giebt deshalb etwas zu niedrige, unter Anbringung einer Korrektur von 0,0022 g aber brauchbare Werte. Zweckmäßig bringt man alles ausgeschiedene Sn durch konz. HCl im CO_2-Strome in Lsg. und bestimmt das Chlorür im aliquoten Teile volumetrisch mit Chamäleon. Die Versuchszeit schwankt zwischen $1^1/_2$ u. 4 Stunden, so daß durch die Reduktion auf nassem Wege eine bedeutende Zeitersparnis erzielt wird. (Z. öffent. Ch. **6**. 190—94 u. 204—13. 30/5. u. 15/6. [1/5.] Harburg.) Woy.

Adolf Jolles, *Über eine schnelle und exakte Methode zum Nachweis von Quecksilber im Harn.* (Z. anal. Ch. **39**. 230—37. — C. **1900**. II. 66.) Woy.

E. Döhler, *Molybdänbestimmung im Eisen.* 5 g Späne bei einem Molybdängehalte von 1—3%, von Roheisen 10—20 g, werden in 100 ccm Salpetersäure gel., in einer Porzellanschale, zuletzt auf dem Sandbade, gut eingetrocknet, jedoch ohne zu glühen, mit 100 ccm HCl, D. 1,19, aufgenommen, abgedampft, so daß nicht mehr als 10 ccm freie HCl verbleiben, und in eine 1,5 l Flasche filtriert. Der Rückstand, SiO_2, Graphit, die gesamte WO_3, ist völlig frei von Molybdän, wenn Si und Graphit nicht mehr als 1% betragen. In das auf ca. 1000 ccm verd. Filtrat wird bei 80° eine Stunde lang H_2S eingeleitet, nach 12 Stunden filtriert, mit k., HCl-haltigem H_2S-W. ausgewaschen. Zur Vorsicht kocht man das Filtrat auf die Hälfte ein, leitet wieder H_2S ein und filtriert einen ev. Nd. zur Hauptfällung. Den Nd. spült man mit h. Ammoniumsulfid in die Einleitungsflasche zurück. Das Filter verascht man, schmilzt es mit Natriumkaliumcarbonat und Schwefel, 2 : 1, filtriert die Schmelze zur Hauptlsg., erhitzt zur völligen Lsg. des Molybdäns 2—3 Stdn., bringt die klare Lsg. zum Kochen u. fällt das Molybdän durch Zugabe von HCl, D. 1,124. Der Nd. wird auf einem bei 120° getrockneten Filter gesammelt, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet gewogen, möglichst vollständig in einen Achatmörser gebracht, zerrieben, ein aliquoter Teil im Wasserstoffstrome gelinde bis zum konstanten Gewicht geglüht und als MoS_2 mit 60% Molybdän berechnet. Diese Methode, wenn auch umständlich, giebt gute Resultate. (Chem.-Ztg. **24**. 537. 27/6.) Woy.

Luigi Carcano, *Über das Verhalten der Ehrlich'schen Diazoreaktion gegenüber einigen, vergangenen Jahres in die Therapie eingeführten Morphinderivaten. Eroin*, der Diessigsäureester des Morphins, reagiert bei Ggw. von NH_3 mit dem Ehrlich'schen Reagens unter B. einer rot gefärbten Azoverb. der Zus. $C_6H_4<\overset{SO_3NH_4}{N:N\cdot C_{21}H_{22}NO_5}$, die sich nach einiger Zeit krystallinisch absetzt. Auch *Morphin* giebt unter gleichen Bedingungen eine ähnliche weinrote, aber weniger intensive Färbung. Vor allem aber kann das Ehrlich'sche Reaktiv dazu dienen, *Codeïn* (Methyläther-) vom *Dionin* (Äthyläther des Morphins) zu scheiden, resp. geringe Mengen des letzteren im ersteren nachzuweisen. Die Rk. selbst führt man in der Weise aus, daß man zu einer Lsg. von 1 cg Dionin oder Codeïn in 1 ccm W. einige Tropfen NH_3 und darauf tropfenweise vom Ehrlich'schen Reagens zufügt: Codeïn giebt eine prächtige Gelbfärbung, Dionin eine Rotfärbung. — *Narkotin, Narceïn, Papaverin, Thebaïn* reagieren entweder nicht mit dem Ehrlich'schen Reaktiv oder geben nur eine leichte Gelbfärbung. (Boll. Chim. Farm. **39**. 425—28. Juni. Verona. Bürgerhospital.) Roth.

A. D. Hall, *Zur Untersuchung von Kreosot.* Die Probe wird bis zur gleich-

mäßigen Lsg. erwärmt, 100 ccm in einem Kölbchen abgenommen, in einen Destillierkolben aus Nickel gebracht und das Kölbchen mit 5 ccm Bzn. nachgewaschen. Als Kühlrohr dient ein dünnes, zwei Fuß langes Glasrohr. Man destilliert in einem zylindrischen, graduierten Scheidetrichter von etwa 300 ccm Inhalt und erwärmt so lange auf 325° C., bis nichts mehr übergeht. Zum Schluß wird das Kühlrohr von Zeit zu Zeit erwärmt, um eine Verstopfung durch Naphtalin etc. zu verhindern. Die Differenz des Vol. des Destillats, abzüglich 5 ccm, von 100 giebt den bei 325° C. nicht flüchtigen Rückstand in Volumprozenten.

Zum Destillat giebt man 100 ccm NaOH, D. 1,3, schüttelt unter Erwärmung in einem Wasserschranke gut durch, läßt absitzen, liest das Vol. der wss. Schicht ab u. läßt die Hauptmasse der Lauge ab. Die Lauge wird kurz aufgekocht, abkühlen gelassen, 10 ccm in Milchzentrifugeröhrchen nach Leffmann-Beam gebracht, vorsichtig mit verd. Schwefelsäure angesäuert und nach Zentrifugieren das Vol. der „Teersäuren“ abgelesen.

In den Schütteltrichter werden jetzt 100 ccm verd. Schwefelsäure 1 : 5 gegeben, in gleicher Weise wie oben erwärmt, geschüttelt, abgezogen und in 10 ccm der dem Vol. nach bekannten sauren Lsg. die „Teerbasen“ nach Laugezusatz durch Zentrifugieren abgeschieden.

Vf. suchte zu bestimmen, welchem Anteil des Kreosots die konservierenden Eigenschaften zukämen. Sowohl an Hanfstricken, wie an Holz bewährte sich das Kreosot als solches, und der nicht flüchtige Rückstand als konservierend, wenig Wirkung hatten die Teerbasen, fast gar keine die Teersäuren. Die Kresole waren so gut wie wirkungslos. (The Analyst **25**. 148—51. Juni. [7/3.].) Woy.

P. Soltsien, *Die Welmans'sche Reaktion zum Nachweise pflanzlicher Öle.* Vf. erwidert die Veröffentlichungen von Welmans (Z. öffent. Ch. **6**. 127. 143; C. **1900**. I. 1248), er bezweifelt, daß Welmans schon früher die Farbstoffe klar als Träger der Rk. erkannt hat, sonst hätte er nicht Alkaloide, z. B. im Leberthran als die Rk. veranlassend ausgesprochen. Auch Butter und Pferdefett geben die Rk. Daß Aldehyde das Reagens nicht beeinflussen, bestreitet Vf. So reduzieren deutlich Furfurol, wss. Formalinlsg.

Zur Beurteilung eines Fettes sollte nur diejenige Rk. mit Phosphormolybdänsäure herangezogen werden, die bei andauernder Berührung von Fett und Reagens innerhalb weniger Minuten, etwa fünf, eintritt. Bei längerem Stehen tritt die Rk. mit jedem Fett ein, gleichviel ob pflanzlich oder tierisch, gefärbt oder nicht, ranzig oder nicht. Einen beschleunigenden Einfluß haben innige Berührung, Licht u. Luft. Um die Einw. des Welmans'schen Reagens zu beschleunigen, läßt man vorteilhaft das Chlf. fort, schüttelt das Öl oder das bei möglichst niedriger Temperatur verflüssigte feste Fett mit so wenig von dem Reagens, daß das Gemisch möglichst lange emulgiert bleibt, u. beobachtet im zerstreuten Licht nach 5 Min. Dann schüttelt man kräftig mit überschüssigem NH_3 durch und achtet auf die erste eintretende Färbung. Die Fortlassung des Chlf. empfiehlt sich auch aus dem Grunde, weil A. wie Chlf. das Reagens schon allein reduzieren können. Vf. hat kürzlich drei amerikanische Schmalzproben untersucht, welche die Halphen'sche Rk. gaben, nicht die Welmans'sche. (Z. öffent. Ch. **6**. 187—90. 30/5. [8/5.] Erfurt.) Woy.

C. Kippenberger, *Beiträge zur analytischen Chemie der Alkaloide. I. Die maßanalytische Bestimmung der Pflanzenalkaloide durch Ermittelung der zur Neutralsalzbildung nötigen Säuremenge.* Vf. hat das Verhalten der hauptsächlichsten Alkaloide bei der Titration nach Zugabe eines Überschusses $^1/_{50}$ n. Schwefelsäure u. Rücktitration mit $^1/_{50}$ n. NaOH unter Verwendung verschiedener Indikatoren studiert. Von letzteren kamen zur Prüfung: Jodeosin, Methylorange, Äthylorange, Azolithmin,

Lackmus, Uranin (Natriumfluoresceïn) Hämatoxylin, Phenolphtaleïn, Cochenille, Lackmoid, Alkannin und Kongorot.

Das analytische Material ist in Tabellen niedergelegt. Das sehr verschiedene Verhalten der genannten Indikatoren giebt zu theoretischen Überlegungen Anlaſs, welche darin gipfeln, daſs Gleichmäſsigkeit und Genauigkeit der Zahlen bei der quantitativen Bestimmung der Alkaloide durch Titration unter Anwendung von Indikatoren nur dann eintreten, wenn das Alkaloidsalz in der wss. Lsg. möglichst schwach gespalten ist, wobei die schwefelsauren Salze als die günstigsten betrachtet werden dürfen; ferner wenn das Molekül Indikator (S.) -Alkaloid (Base) sich durch geringe Dissociation auszeichnet, was mit bezug auf die vorliegenden Verhältnisse der Fall ist, wenn entweder das Alkaloid stark basischen Charakter besitzt, der Indikator aber eine nur schwache oder höchstens mittelstarke S. ist, oder das Alkaloid eine nur mittelstarke Base ist, in ihrem basischen Charakter aber Affinitätswirkung zeigt, die der Affinitätswirkung des sauren Indikators annähernd gleichwertig ist. Allgemein darf auch der Indikator als S. keineswegs stärkere Affinitäten zur Alkaloidbase besitzen, als die zur Titration verwendete S.

Am besten eignen sich für die Titration von Atropin: Lackmoid, Uranin, von Morphin: Cochenille, Lackmoid, von Akonitin: Azolithmin, von Veratrin: Lackmoid, von Thebain: Jodeosin, Cochenille, von Codein: Jodeosin, Lackmoid, von Emetin: Jodeosin, Cochenille, von Cocain: Lackmoid, von Strychnin: Azolithmin, von Brucin: Cochenille, von Nikotin: Lackmoid, von Coniin: Jodeosin, Cochenille, Lackmoid, von Sparteïn: Hämatoxylin, von Chinin: Azolithmin, Hämatoxylin, von Pelletierin: Cochenille, von Papaverin: Lackmoid, von Narkotin: Lackmoid, Narceïn und Coffeïn können nicht gut titriert werden. (Z. anal. Ch. 39. 201—29. Mai.) Woy.

G. Lebbin, *Zur Bestimmung der Cellulose. Bemerkungen zu der Arbeit von C. Beck*: *„Untersuchungen über einige Bestimmungsmethoden der Cellulose“*. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **3**. 158; C. **99**. II. 1000.) Das von Beck gefällte absprechende Urteil führt Vf. darauf zurück, daſs Beck anscheinend die vom Vf. gegebenen Ausführungsbestimmungen nicht hinreichend gewürdigt hat, namentlich zur Lsg. der Stärke nicht lange genug kochte. Auſserdem wollte Vf. überhaupt gar kein Verf. zur Cellulosedarst. geben, sondern nur ein neues, beachtenswertes Prinzip, die Verwendung von H_2O_2, mitteilen. Dieses Verf. zur Fortschaffung der Stärke ist in den Vereinbarungen zur einheitlichen Unters etc. Heft II. 23 und 27 als das beste bezeichnet.

Vf. schlieſst folgende allgemeinen Bemerkungen über sein Verf. an. — 1. Zur Ausführung ist das gewöhnliche H_2O_2 des Handels sehr gut brauchbar. Die Konzentration desselben braucht nicht ängstlich berücksichtigt werden. — 2. Für ein gutes Gelingen muſs auf vollständige Quellung der Stärke vor der eigentlichen Behandlung geachtet werden. Durch ein etwas längeres Sieden mit W. werden Fehlerquellen nicht herbeigeführt. — 3. Der Rückstand ist mit kochendem oder fast sd. W. auszuwaschen, da gewisse Bestandteile sich beim Erkalten aus der Lsg. ausscheiden. — 4. Für die feinen Mehle, bei denen die Rohfaserbestimmung nach anderen Methoden gerade die meisten Schwierigkeiten bietet, eignet sich das H_2O_2-Verf. ganz besonders gut. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **3**. 407—8. Juni. Berlin.) Woy.

C. Beck, *Erwiderung auf vorstehende Bemerkungen Dr. G. Lebbin's*. Vf. vermiſst in der Entgegnung Lebbin's die thatsächliche Begründung der gemachten Gegenbehauptungen und weist nach, daſs er die Ausführungsbestimmungen von Lebbin sogar in weiter gehendem Grade beachtet hat. Lebbin nimmt bei seiner Methode auf die Pentosane, Ligninsubstanzen und organischen Stickstoffverbb. keine

Rücksicht und erhält nur deshalb höhere Werte für die Holzfaser, als die Methode HENNEBERG, nicht aber, weil bei der letzteren Verluste eintreten. Vf. bleibt bei seinem absprechenden Urteil über den Wert des LEBBIN'schen Verf. zur Bestimmung der Rohfaser stehen. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 3. 409—11. Juni. Jurjew.) WOY.

X. **Roques**, *Polarimetrische Bestimmung von Zucker in Wein.* (Schluſs von S. 69.) A. wirkt auf die Drehkraft des Invertzuckers deutlich vermindernd ein, u. zwar proportional der Alkoholstärke. Während die optische Aktivität des Rohrzuckers gar nicht, die der Dextrose nur sehr wenig durch A. berührt wird, nimmt die der Lävulose sehr rasch ab. Bei der Polarisation des Weines muſs der A. also entfernt werden.

Zum Schluſs giebt der Vf. Formeln zur Berechnung der Dextrose x und Lävulose y im Liter Fl. unter Benutzung der Polarisation R in Kreisgraden und des gewichtsanalytisch bestimmten Gesamtgehaltes an reduzierenden Zuckern P:

$$x = \frac{R + mP}{0{,}106 + m}, \qquad y = P - x$$

m ist $\frac{a_D\, l}{v}$, worin a_D das spezifische Drehungsvermögen der Lävulose unter Berücksichtigung der Temperatur, $l = 2$ die Länge des Polarisationsrohres, $v = 1000$ das Volum der Fl. ist, m hat für 10° den Wert: 0,1916, für 15°: 0,1860, für 20°: 0,1748, für 25°: 0,1692. Diese Werte sind mit der Formel für a_D von JUNGFLEISCH und GRIMBERT erhalten. (Ann. Chim. anal. appl. 5. 216—19. 15/6.) WOY.

E. **Pflüger**, *Die quantitative Bestimmung des Glykogens nach der Methode von Pflüger und Nerking im Lichte der Lehre von E. Salkowski. Eine Verwahrung.* Die Angaben SALKOWSKI's (Praktikum der physiologischen u. pathologischen Chemie. Auflage 2. S. 297) über die Vorschriften der Glykogenbestimmung nach PFLÜGER-NERKING (PFLÜGER's Arch. 76. 531; C. 99. II. 572) entsprechen nicht den in dieser Abhandlung gegebenen Vorschriften. Nach diesen wird zu 100 ccm der nach KÜLZ erhaltenen alkal. Fleischlsg. so viel konz. Kalilauge gegeben, daſs die Lsg. 3% KOH enthält, während nach den Angaben SALKOWSKI's eine verdünntere Kalilauge verwendet wird. Ferner ist es nötig, zu dem zum Auswaschen des Glykogens verwendeten A. ein wenig Chlornatrium zu geben, um eine teilweise Wiederauflösung des Glykogens zu vermeiden, eine Vorsichtsmaſsregel, welche SALKOWSKI nicht erwähnt. Schlieſslich hat SALKOWSKI nicht die PFLÜGER'sche Methode der Zuckerbestimmung, sondern die von ALLIHN aufgenommen, obwohl die erstere genauer u. bequemer ist. (PFLÜGER's Arch. 81. 1—7. 20/6. Bonn. Physiolog. Lab.) SIEGFRIED.

Joseph Nerking, *Beiträge zur Physiologie des Glykogens.* Nach der Vorschrift von BRÜCKE-KÜLZ werden zur Glykogenbestimmung je 100 g der Organe mit 400 g W. und 4 g Kalihydrat gekocht, ohne daſs für das Kochen eine bestimmte Zeit eingehalten wird. Vf. zeigt, daſs die Mengen von Glykogen, welche man nach dieser Methode erhält, nicht nur von der Konzentration der Kalilauge, sondern auch von der Kochdauer wesentlich u. unregelmäſsig abhängen. Ein längeres Kochen vermehrt bald die Menge des Glykogens, bald vermindert sie dieselbe. Das spricht dafür, daſs durch das Kochen mit Kalilauge einesteils Glykogen zers. wird, anderenteils aus irgendwelchen Organbestandteilen entsteht. (PFLÜGER's Arch. 81. 8—41. 20/6. Bonn. Physiolog. Institut.) SIEGFRIED.

Guillot, *Eine Schnellmethode zur Untersuchung von Milch.* In einem unten mit einem Wattebausch verschlossenen, mit Uhrglas versehenen Trichter werden zwei 9 ccm Filter von SCHLEICHER-SCHÜLL ausgebreitet, diese mit Bzn., dann mit sd.

W. gewaschen, das Ganze getrocknet und gewogen. Mit einer besonders konstruierten Pipette werden auf die Filter 2 ccm Milch gebracht, der Trichter schnell mit dem Uhrglas bedeckt und gewogen. Durch Division mit 0,99 916, der D. des W. bei 15° erhält man die D. der Milch bei 15°. Die Filter werden nunmehr mit sechs Tropfen verd. Essigsäure benetzt und bei 95° getrocknet und so der Trockenrückstand erhalten. Das Fett wird mit Bzn. ausgewaschen, die Filter getrocknet und gewogen und das Fett aus ihrer Gewichtsabnahme bestimmt. Milchzucker und l. Salze werden mit sd. W. entfernt, das Filtrat in einem 50 ccm Kölbchen aufgefangen, mit zehnfach verd. Bleiw. geklärt, zur Marke gefüllt, filtriert und in einem aliquoten Teil der Milchzucker mit FEHLING'scher Lsg. bestimmt. Gewichtsabnahme des Filters — Milchzucker = lösliche Salze. Die Gesamtasche erhält man durch die Veraschung des Filterrückstandes unter Zurechnung der l. Salze; das Gesamteiweiſs durch Abzug von Fett, Milchzucker und Asche von dem Trockenrückstand. (Bulletin des sciences pharmacologiques. April 1900 durch Ann. Chim. anal. appl. 5. 220—22. 15/6.) WOY.

Untersuchungen *über das Lichtbrechungsvermögen des Butterfetts, die Jodzahlen desselben und den Gehalt an flüchtigen Säuren im Butterfett.* Die Unterss. wurden vom März 1896 bis März 1900 an 7834 verschiedenen Butterproben ausgeführt, welche zu den Ausstellungen des Laboratoriums von 700—800 Meiereien Dänemarks jährlich eingeliefert werden.

Die Anzeigen mit dem ZEISS'schen Refraktometer, auf 25° C. korrigiert, gingen von 48,6 bis 54,9 und waren im Gesamtdurchschnitt 51,4. In den ersten Monaten des Jahres liegt die Hauptmasse der Zahlen zwischen 51—52. Die Zahlen steigen dann langsam, um im Oktober plötzlich zu sinken. Bei Verwertung der Brechungszahl zur Beurteilung der Butter muſs demnach die Jahreszeit entschieden mit beachtet werden. 96,7% aller Proben wichen vom Durchschnitt nicht mehr als 1° ab, nur 0,1% mehr als 2°, und zwar ausschlieſslich Butter von Herrengütern. Als Normaldurchschnittszahlen für dänische Butter wurden in diesen vier Jahren gefunden: April 51,0, Mai und Juni 51,1, Juli 51,6, August 52,1, September 52,6, Oktober 52,8, November 51,0, Dezember 50,2, Januar 50,5, Februar 50,6, März 50,8. Eine dänische Butter hätte als verfälscht zu gelten, wenn sie von diesen Zahlen um mehr als 2,5° abweicht. Die Brechungszahlen von 44 Margarineproben waren 57,0—61,5.

Zur Bestimmung der flüchtigen SS. wurden die Proben nach den Brechungszahlen in Stufen von 0,5° vereinigt und nach REICHERT-WOLLNY untersucht. Die Kurve der flüchtigen SS. bewegt sich derjenigen der Brechungszahlen genau entgegengesetzt, ist im Januar am höchsten, im Oktober am niedrigsten und steigt im Juni scharf an, nachdem sie kurz vorher im Mai scharf niedergegangen ist. Das Minimum war 22,4. Die monatlichen Durchschnitte gingen von 27,5 bis 31,0.

In den letzten beiden Jahren wurden auch die Jodzahlen nach HÜBL bestimmt, sie waren 28,7—49,0 und zeigten eine ähnliche Kurve wie die Brechungszahlen.

Um erkennen zu können, von welchen Faktoren die aufgefundenen Schwankungen abhängen, von individuellen Eigentümlichkeiten der Kühe, der Laktationszeit, Weideart oder Futter, wurde auch die Milch einzelner Kühe längere Zeit hindurch verbuttert und analysiert. Es erwies sich übrigens hierbei als gleichgültig, ob die Butter durch Stehenlassen oder durch Zentrifugieren gewonnen wurde. Beim Weidegang im Frühjahr trat ein scharfer Niedergang in den Zahlen für die flüchtigen SS. ein, fast in gleicher Stärke bei neu- wie altmelkenden Kühen. Die Aufstallung bewirkte das Entgegengesetzte.

In den ersten drei Monaten nach dem Kalben fielen die Brechungszahlen gleichmäſsig, um dann bis gegen die Trockenzeit zu steigen. Die Menge der flüchtigen SS. bewegte sich in umgekehrter Richtung. Damit sind die Hauptschwankungen als mit der Laktationszeit zusammenhängend erwiesen, da Dänemark Dezember bis März

allermeist neumelkende Kühe hat. Die REICHERT-WOLLNY'sche Zahl ging bei Butter von einzelnen Kühen bis 16,8 herab, die Refraktionszahl stieg bis 56,1. Der Bericht warnt vor ungerechtfertigten Beanstandungen von Butter als margarineverdächtig auf Grund erniedrigter Konstanten. (46. Ber. des dänischen Versuchs-Lab. durch Milch-Ztg. **29**. 385—88. 23/6.) WOY.

Ferdinand Jean, *Zur Bestimmung von Glycerin in Fetten und Seifen.* Das sehr genaue Verf. von LABORDE (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 76 und 110; C. **99**. I. 905 und 1086) stellt einen wichtigen Fortschritt bei der Bestimmung des Glycerins dar. Es beruht auf der Zers. von Glycerin durch Schwefelsäure unter B. von Kohle nach der Formel $C_3H_8O_3 + H_2SO_4 = C_3 + SO_2 + 5H_2O$. Vf. hat das Verf. auf die Bestimmung des Glycerins in Fetten und Seifen übertragen. Man löst 10 g Seife in w. W., fällt mit einer konz. Lsg. von Zinksulfat, filtriert in einen Kolben, wäscht mit w. W. aus und verdampft das Filtrat nach Zugabe von 10 Tropfen Schwefelsäure im Sandbade. Nach Verss. von LABORDE verflüchtigt sich Glycerin nicht aus saurer Lsg. Sobald die Fl. auf 2—3 ccm eingedampft ist, giebt man 5—6 ccm konz. Schwefelsäure zu, setzt ein Kühlrohr von 50 ccm Länge auf und erwärmt im Sandbade auf ca. 150°. Wenn die ausgeschiedene Kohle als Flocken in der S. schwimmt, läfst man erkalten, giebt 5 ccm HCl, 1 : 1, zu und erwärmt wieder bis zum Auftreten weifser Dämpfe. Nach dem Abkühlen giebt man 100 ccm W. zu, kocht auf, filtriert und wäscht völlig aus. Die Kohle spritzt man in eine gewogene Platinschale, giebt einige Tropfen NH_3 zu, verdampft das W. und erhitzt den Rückstand bis fast zur Rotglut. Die gewogene Kohle × 2,5 giebt Glycerin. Zur Bestimmung des Glycerins in Fetten und Ölen verseift man 10 g Substanz mit alkoh. NaOH und verfährt mit der Seife in völlig gleicher Weise. (Ann. Chim. anal. appl. 5. 211—13. 15/6.) WOY.

F. Utz, *Sesamöl.* Vf. hat afrikanisches Sesamöl von Lome, levantinisches und indisches Öl nebeneinander untersucht. Gegenüber der BISHOP'schen Rk. unterschieden sich diese drei Öle etwas voneinander. Beim afrikanischen und indischen Öl setzte sich die Salzsäure rasch ab, ohne eine Emulsion zu bilden, während beim levantinischen Öl zunächst eine grüne Emulsion entstand, die sich erst beim Erwärmen im Wasserbade in zwei Schichten trennte. Beim indischen Öl zeigte die HCl die stärkste, beim levantinischen Öl die schwächste Grünfärbung. Das über der S. stehende Öl besafs beim afrikanischen Öl eine bedeutend dunklere Orangefärbung, wie bei den anderen Ölproben. Die Empfindlichkeitsgrenze der BISHOP'schen Rk. liegt zwischen 5 und 10%. — In bezug auf die BAUDOUIN'sche Rk. in der amtlich vorgeschriebenen Form bestätigt Vf. die Vermutung SOLTSIEN's, dafs die Intensität der Färbung unter sonst gleichen Versuchsbedingungen von der Färbung der Samenschale abhängt. Daher giebt das afrikanische Sesamöl, als von dem am dunkelsten gefärbten Samen herrührend, die stärkste BAUDOUIN'sche Rk. Ein Zusatz von 0,5% Sesamöl zu Arachisöl liefs sich durch diese Rk. nicht mehr nachweisen, wohl aber ein solcher von 1% (vgl. VILLAVECCHIA und FABRIS, Z. f. angew. Ch. 1893. 505; C. **93**. II. 777).

Die SOLTSIEN'sche Zinnchlorürrk. ist nach den Erfahrungen des Vf.'s die empfindlichste und sicherste der bekannten Rkk. auf Sesamöl. Der Unterschied in der Intensität der Rk. trat hier noch schärfer hervor, als bei der BAUDOUIN'schen Rk. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 0,5%. Bei der Ausführung dieser Rk. ist es absolut notwendig, sich ganz genau an die gegebene Vorschrift (Z. öffent. Ch. **3**. 63; C. **97**. I. 620) zu halten, vor allem darf man nur einmal kräftig umschütteln. — Vf. hat auch mit den von BREINL (Chem.-Ztg. **23**. Nr. 63) empfohlenen Reagenzien einige Verss. angestellt. Er bestätigt die Angabe BREINL's, dafs aufser Furfurol

auch aromatische Aldehyde in Ggw. von konz. HCl oder verd. H_2SO_4 mit dem Sesamöl Farbenrkk. geben. Am empfindlichsten sind, wie auch BEHNL angiebt, p-Oxybenzaldehyd, Vanillin und Piperonal, doch ergiebt deren Anwendung an Stelle von Furfurol in der Praxis keine nennenswerten Vorteile.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Afrikanisches Sesamöl	Indisches Sesamöl	Levantinisches Sesamöl
D^{15}	0,9232	0,9218	0,922
BAUDOUIN'sche Rk.	stärkste Rk.	schwächste Rk.	mittelstarke Rk.
SOLTSIEN'sche Rk.	ebenso	ebenso	ebenso
F. der Fettsäuren	24,6—24,8°	24,2—24,8°	24,6—24,7°
Polarisation, 2 dm-Rohr, +15°	+1,6°	+1,4°	+0,8°
Jodzahl (HÜBL-WALLER)	106,3	104,8	107,7
Refraktion des Öles bei 25°	67,5	66,2	67,0
Refraktion des Öles bei 40°	59,5	58,2	59,1
Refraktion d. Fettsäuren bei 25°	53,2	53,5	54,0
Refraktion d. Fettsäuren bei 40°	45,0	47,2	45,1

(Pharm. Ztg. **45**. 490—91. 27/6.) DÜSTERBEHN.

H. Bornträger, *Über die Analyse des Casseler Brauns.* Zur Prüfung des Casseler Brauns werden 0,5 g zunächst bei 110° getrocknet und auf diese Weise der Wassergehalt bestimmt, darauf mit 100 g einer 2%ig. Kalilauge 1 Stunde lang gekocht und die Fl. durch ein gewogenes Filter filtriert. Der Rückstand wird bei 110° getrocknet und dann gewogen, eventuell noch geglüht und von neuem zur Wägung gebracht. Aus der braunen Lsg. wird die Humussäure durch HCl gefällt, auf gewogenem Filter ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Reines, helles Casseler Braun lieferte folgende Werte: Wachs: Spuren, Humussäure: ca. 98,5%, W.: 0,5%, Sand: 0,7%, Kalk: 0,3%. — Reines Casseler Braun besteht nach den Unterss. des Vf.'s aus fast chemisch reiner *Humussäure*, resp. *Huminsäure*, ist hellbraun gefärbt, ll. in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit tief kaffeebrauner Farbe, schwimmt auf dem W., liefert, mit S und KNO_3 oder S und $KClO_3$ verpufft, eine völlig weiße Schmelze, ist schwefelfrei, soll sich in Alkalien bis auf einen geringen Rückstand lösen und beim Veraschen mit Hilfe von Ammonnitrat keinen oder nur Spuren eines Rückstandes hinterlassen. (Österr. Chemiker-Ztg. **3**. 294—95. 15/6. [Mai.] Hannover.) DÜSTERBEHN.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Anstriche, Farben. **Adolf Gentzsch**, Wien, *Verf. zur Erhöhung des Schmelzpunktes von Harzen.* Das Verf. gemäfs Pat. 76773, welches darin besteht, dafs man W. in auf 200° erhitzte Öle eintropfen läfst, wird dahin erweitert, dafs man Harze der gleichen Behandlung unterwirft. Das zur Verwendung kommende W. enthält die gewöhnlich in diesem enthaltenen Salze, kohlensauren Kalk, kohlensaure Magnesia, Magnesiumhydroxyd, schwefelsauren Kalk, Eisenoxyd und dergl. in normaler Menge oder im Überschufs, während diese Salze nach Patent 96094 (C. **98**. II. 1288) und franz. Patent 441366 dem Harze in fester Form zugeführt werden. (Patenbl. **21**. 531. DRP. 109584. 2/3. 99.; Zus.-Pat. zu 76773. 23/8. 93.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. R. 948.)

Herbert Hamilton Kinloch, Paris, *Verfahren zur Behandlung schwarzer und farbiger Druckfarben, um sie für die selbstthätige Verteilung geeignet zu machen.* Um schwarze oder farbige Druckfarben so vorzubereiten, daſs sie zäh werden, nicht zusammenlaufen und daher den mehrfarbigen Druck von einer Platte zulassen, werden die üblichen Druckfarben des Handels vor dem Auftragen auf den Farbtisch zunächst mit einer Mischung von Glycerin, Copaivabalsam, Sandelholzöl, Petroleum, Fichtenbalsam, A., Braunsteinpulver und Terpentin, dann mit einer Mischung von Chloroform und A. und schlieſslich mit höchstkonzentriertem Ammoniak versetzt. (Patentbl. **21**. 580. DRP. 109825. 25/12. 97.)

Richard Thalwitzer, Halle a. S., *Verfahren zur Erzeugung von Ruſs durch Verbrennen eines Gemisches von geringwertigen Gasen mit Benzoldampf.* Um ein zur Ruſserzeugung geeignetes Gemisch zu erhalten, dessen Kohlenstoffgehalt dem für obigen Zweck verwendeten Ölgas annähernd gleichkommt, werden die zur Ruſsbildung dienenden Brenner mit einem Gemisch von Steinkohlenleuchtgas, bezw. Hochofengichtgasen und Benzoldampf gespeist. Bei längeren Rohrleitungen werden die Rohre von dem Mischgefäſs bis zum Ruſs erzeugenden Brenner durch Dampf oder dergl. auf eine Temperatur erhitzt, die über dem Kp. des in dem Gasgemisch enthaltenen Bzls. liegt. (Patentbl. **21**. 580. DRP. 109826. 7/5. 99.)

Appretieren, Bleichen, Färben, Zeugdruck. **John William Fries**, Salem, North-Carolina, V. St. A., *Verfahren zum gleichzeitigen Färben und Steifen von Textilmaterialien.* Die Textilmaterialien werden mit einer dickflüssigen Farbappretur getränkt, welche durch Vermischen einer in bekannter Weise hergestellten Lsg. von Stärke in Natronlauge mit Essigsäure, basischen Farbstoffen und Salzen, welche diese Farbstoffe niederschlagen, nämlich essigsaurem Kalk, essigsaurem Eisen oder Chlorcalcium, hergestellt ist. Von basischen Farbstoffen kann man z. B. anwenden: Naphtindon, Methylindon, Indoin, Bengalin, Indolblau, Granatrot, Bismarckbraun, Chrysoidin, Auramin und Smaragdgrün. Das Verf. soll sich besonders für helle Mischtöne eignen. (Patentbl. **21**. 522. DRP. 109390. 7/3. 99.)

F. W. Scheulen, Unterbarmen, *Verfahren zur Veredelung von Textilfasern.* Garne oder Gewebe aus Baumwolle, Wolle oder Tussahseide werden nach Entfernen der Schlichte und des Spinnöls über zwei Walzen aus Porzellan oder Aluminium gelegt und durch Salpetersäure von 42—47° Bé. bei Baumwolle, von 35° Bé. bei Wolle und Tussahseide, 2—5 Minuten hindurchgeführt und darauf ausgewaschen. Beim Nitrieren loser Faser mit Salpetersäure findet ein starkes Einlaufen der Faser bis zu 15% statt; hier wird dies durch die Walzen verhindert, aber eine starke Spannung in der Faser hervorgerufen. Diese Spannung geht beim Auswaschen nicht nur nicht zurück, sondern es tritt sogar eine bis zu 5% betragende Verlängerung ein. Die so behandelte Faser besitzt eine noch gröſsere Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe und Beizen als mercerisierte Faser und zeigt einen hohen seideartigen Glanz und Griff, den sogenannten „Seidenkrach“. (Patentbl. **21**. 522. DRP. 109607. 24/10. 96.)

G. G. Hepburn, Schlüsselburg b. St. Petersburg, *Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser unter Anwendung von wolframsauren Salzen.* Man behandelt die Gewebe mit den aromatischen Basen oder ihren Salzen, diazotiert hierauf die Basen in Gegenwart einer l. Wolframsäure oder l. wolframsaurer oder meta- oder parawolframsaurer Salze und kuppelt dann mit einem Phenol oder Naphtol oder Diamin oder tertiären Amin oder Naphtylamin oder ihren Derivaten. Bei dem Verf. ist gegenüber dem Hauptpatent die Reihenfolge der Operationen eine andere. (Patentbl. **21**. 625. DRP. 109699. 1/7. 99.; Zus.-Pat. zu 108231. 2/9. 98.; vgl. C. **1900**. I. 1053.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Verwendung des Indigosalzes im Zeugdruck.* Bei der Erzeugung von Indigo auf der Faser aus der Bisulfitverbindung des o-Nitrophenylmilchsäureketons gemäſs dem Hauptpatent ist es zweckmäſsig, beim Dämpfen der Gewebe durch Heizung des Dämpfkastens und Vorwärmung der Gewebe mittels einer oder mehrerer geheizter Walzen vor Eintritt in den Dämpfapparat eine Kondensation des Dampfes auf den Geweben zu verhüten. Der Druck wird dann schärfer, reiner und bedeutend tiefer (Patentbl. **21**. 626. DRP. 109800. 2/6. 99.; Zus.-Pat. 108722. 11/11. 98.; vgl. C. **1900**. I. 1255.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Erzeugung schwarzer*

bis dunkelgrüner Färbungen auf Wolle mit Hilfe von Azofarbstoffen, welche sich von β_1-β_2-Diazonaphtolsulfosäure ableiten. Die Azofarbstoffe aus β_1-β_2- oder 2·3-Diazonaphtol-6-sulfosäure ergeben beim Behandeln ihrer im sauren Bade hergestellten Färbungen auf Wolle mit Bichomaten, z. B. Natriumbichromat, schwarze bis dunkelgrüne Färbungen, welche in allen Eigenschaften von den Ausgangsfarbstoffen verschieden sind. Als zweite Komponente können die Azofarbstoffe β-Naphtylamin oder folgende Verbindungen enthalten: Naphthionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure, 1·8-Dioxynaphtalin, 2·8-Dioxynaphtalinsulfosäure, 1·7-, 1·8- und 1·5-Amidonaphtol, eine Reihe von Amidonaphtolmono- und -disulfosäuren (besonders 2·8- und 1·8), 1·8-Naphtylendiaminsulfosäuren u. s. w. Beim Chromieren erfolgt ein auffälliger Farbenumschlag, z. B. von rot, orange oder violett in schwarz. (Patentbl. **21**. 626. DRP. 109932. 16/11. 97.)

La Société F. Vanoutryve & Co., Roubaix, Nordfrankr., *Verfahren des Dämpfens nach dem Mercerisieren zur Erzielung von Glanz auf Baumwolle.* Die in bekannter Weise unter Spannung mit konzentrierter Alkalilauge mercerisierten Garne oder Gewebe werden unter Aufrechterhaltung der Spannung und vor dem Auswaschen der Alkalilauge gedämpft, z. B. 10 bis 15 Minuten unter einem Druck von 3 bis 4 Atmosphären. Hierdurch wird ein dauerhafter, auch dem Waschen widerstehender Glanz erzielt. Bei dem Dämpfen tritt infolge der Niederschlagung von Dampf eine Verdünnung und Auswaschung der Natronlauge ein. (Patentbl. **21**. 758. DRP. 109937. 26/8. 97.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verf. zur Erzeugung dunkelblauer Färbungen aus dem Farbstoff des Patents 103861, Kl. 22.* Das nach dem Verf. des Patents 103861 (vgl. C. **99**. II. 925) hergestellte „Immedialblau" von ursprünglich bläulich schwarzer Nüance wird durch Wasserstoffsuperoxyd in ein lebhaftes Tiefblau umgewandelt, welches als Ersatz für Indigo dienen kann, ja sogar in bezug auf Waschbarkeit denselben übertrifft. Man färbt das Immedialblau unter Zusatz von Schwefelnatrium und Kochsalz aus und entwickelt das Blau mit Wasserstoffsuperoxyd und etwas Ammoniak. (Patentbl. **21**. 711. DRP. 110367. 29/5. 98.)

Heinrich Kumpf, Stuttgart, *Verf. zum Erhärten und Feuersichermachen von Filz.* Roher oder gebrannter Magnesit wird mit Wasser zum Brei angerührt, zu diesem eine Lsg. von Magnesium- oder Aluminiumchlorid hinzugesetzt und mit der erhaltenen Mischung Filz vollständig getränkt und getrocknet. Der Filz verliert durch diese Behandlung die leichte Entzündlichkeit. Er soll z. B. zur Umhüllung von Dampfröhren und als Isolationsmittel für Akkumulatoren benutzt werden. (Patentbl. **21**. 711. DRP. 110488. 30/9. 98.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Neuerung beim Entbasten von Rohseide in Baumwoll-Seidegeweben.* Man läßt den zuvor in heißem W. genetzten Halbseidenstoff durch ein Bad, welches aus 7 Tln. Natronlauge von 40° Bé., 3 Tln. Traubenzucker und 2 Tln. W. unter Vermeidung starker Erwärmung hergestellt ist, 5 bis 10 Minuten lang hindurchlaufen, wobei die Seide ohne Schädigung entbastet und die Baumwolle ohne Einschrumpfen mercerisiert wird. Beides ist durch den Zusatz des Traubenzuckers zur Alkalilauge ermöglicht. (Patentbl. **21**. 758. DRP. 110633. 3/1. 99.)

Heinrich von Niederhäusern, Rappoltsweiler i. E., *Verf. zum Fixieren von Thonerde oder Chromoxyd, namentlich für die Türkischrotfärberei.* Die Thonerde und das Chromoxyd werden aus ihren Lsgg. in Alkalien, z. B. Natronlauge, mit welchen man die Gewebe klotzt, durch gasförmige Kohlensäure auf der Gewebefaser niedergeschlagen, indem man die Gewebe in einem Behälter der Einw. der Kohlensäure aussetzt. Als Nebenprodukt bildet sich Alkalicarbonat. Man setzt dem Thonerdenatron Natriumsulforicinat oder Türkischrotöl zu. Bisher war statt dieses einmaligen Beizens ein zweimaliges Klotzen, zuerst in Türkischrotöl und dann in Thonerdebeize, ein zweimaliges Trocknen oder Dämpfen zum Fixieren des Öles und eine Fixierungspassage zum Fixieren der Thonerde notwendig. (Patentbl. **21**. 758. DRP. 110680. 7/5. 99.)

Farbstoffe. **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verf. zur Darst. eines schwefelhaltigen, blauen Farbstoffes.* Von parasubstituierten

Diphenylaminsulfosäuren giebt die *p-Oxy-p¹-amidodiphenylamin-o¹-sulfosäure* beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien den wertvollsten Farbstoff. Diese S. erhält man durch Erhitzen molekularer Mengen von *p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure* und p-Amidophenol in Ggw. von Natriumacetat und Reduktion der entstandenen *Nitroxydiphenylaminsulfosäure* mit Eisen. Zur Überführung der S. in den Farbstoff verfährt man in folgender Weise: In ein geschmolzenes Gemisch von 100 Teilen Schwefelnatrium und 40 Teilen Schwefel werden 30 Teile der p-Oxy-p¹-amidodiphenylamin-o¹-sulfosäure eingetragen und so lange auf 160 bis 200° erhitzt, bis die Schmelze nach reichlicher Schwefelwasserstoffentw. zu ruhigem Flufs gekommen ist und anfängt, dick zu werden. Nach dem Erkalten erhält man eine dunkle spröde Masse, die sich leicht in W. löst und Baumwolle schwach grünlich anfärbt. Die Färbungen gehen indes beim Trocknen und Liegen an der Luft und ebenso beim Behandeln mit oxydierenden Mitteln in ein schönes Blau über. Der Farbstoff ist demnach in der Schmelze als Leukoverb. vorhanden, und die Lsg. mufs zur Gewinnung des Farbstoffes zunächst oxydiert werden. Dies wird am besten mittels durchgeblasener Luft bewerkstelligt, aber auch andere Oxydationsmittel, wie z. B. Persulfat, können dazu dienen. Nach der Oxydation wird vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert und durch Zusatz von Kochsalz der Farbstoff gefällt. Dieser bildet getrocknet ein dunkelblaues, kupferglänzendes Pulver; er ist ll. in W. mit blauer Farbe und aus den Lsg. durch Säuren fällbar. Erhitzt man die bei 160 bis 200° erhaltene Schmelze höher, etwa 3 Stunden auf ca. 240°, wobei neuerdings eine Schwefelwasserstoffentw. stattfindet, so erhält man schliefslich eine schwarze, poröse Masse, die sich in Wasser mit grünschwarzer Farbe löst und Baumwolle direkt schwarz färbt. An Stelle der Oxyamidodiphenylaminsulfosäure kann auch die *Oxynitrodiphenylaminsulfosäure* verwendet werden. (Patentbl. 21. 529. DRP. 109352. 11/11. 98.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verf. zur Darst. eines blauschwarzen Baumwollfarbstoffs.* Zur Darst. des neuen Farbstoffs geht man von der *Dinitro-p-amidodiphenylaminsulfosäure* aus, die aus *Dinitrochlorbenzol* durch Umsetzung mit *p-Phenylendiaminsulfosäure*, am besten bei Ggw. salzsäurebindender Mittel, z. B. von Acetaten, in wässerig alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur entsteht. Das Natronsalz krystallisiert aus W. in glänzenden, karmoisinroten Blättchen. Durch Salzsäure erhält man daraus die freie S. als citronengelbes Pulver. Die Darstellung des Farbstoffs aus der Verb. durch Einw. von Schwefel und Schwefelalkali, bei welcher die Triamidodiphenylaminsulfosäure als Zwischenprodukt entsteht, geschieht beispielsweise wie folgt:

10 Teile Dinitro-p-amidodiphenylaminsulfosäure, bezw. deren Natronsalz werden mit 20—30 Teilen Schwefel und etwa 50 Teilen Schwefelnatrium im Ölbade nach und nach auf 140—180° erhitzt (Thermometer in Öl). Die Schmelze färbt sich allmählich dunkel und löst sich zuerst mit rotbrauner, violetter, später mit blaugrüner Farbe in W. Man erhitzt einige Stunden auf 140—180°, wobei man W. zusetzt, so dafs die Schmelze einen dicken Brei bildet. Zuletzt verdampft man das W. und erhält den Farbstoff direkt in einem für den Gebrauch in der Färberei geeigneten Zustand. Wenn man zu lange und höher erhitzt, wird ein Farbstoff erhalten, der zwar farbkräftiger, aber mehr grauschwarz färbt und weniger werth ist.

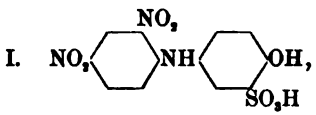
Der neue Farbstoff stellt eine tiefschwarze, pulverisierbare M. dar; er ist löslich in W., Alkalien und Schwefelalkalien mit grüner bis blauer Farbe. Die Lsg. färbt ungebeizte Baumwolle in blauschwarzen Tönen. Der Farbstoff steht dem nach dem Franz. Pat. 283559 durch Schwefelalkalischmelze der Oxysulfosäure aus Dinitrochlorbenzol und p-Amidophenolsulfosäure erhaltenen nahe. (Patentbl. 21. 530. DRP. 109353. 28/3. 99.)

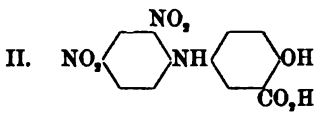
K. Oehler, Offenbach a. M., *Verfahren zur Darstellung von substantiven Polyazofarbstoffen aus Toluylendiaminsulfosäure.* Der aus 2 Mol. diazotiertem p-Nitranilin, bezw. p-Amidoacetanilid u. 1 Mol. *Toluylendiaminsulfosäure* ($CH_3:NH_2:NH_2:SO_3H$ = 1:2:6:4) erhaltene Disazofarbstoff wird reduziert, bezw. entacetyliert, der so erhaltene Tetraamidodisazofarbstoff mit 2 Mol. Nitrit in eine Tetrazoverb. übergeführt und diese mit 2 Mol. *Amidonaphtoldisulfosäure* H oder *Amidonaphtolsulfosäure* G, m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin kombiniert. Ferner kann man den tetrazotierten Tetraamidodisazofarbstoff erst mit 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H oder Amidonaphtolmonosulfosäure G zu einem Zwischenprod. verbinden und dieses mit 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G, Amidonaphtoldisulfosäure H, m-Phenylendiamin,

m-Toluylendiamin, α-Naphtylamin, β_1-β_2-Dioxynaphtalin kombinieren. Die erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich vor Farbstoffen ähnlicher Zus. durch bedeutende Nüancenverschiebungen nach Grün sowie gröfsere Lichtechtheit aus. (Patentbl. **21**. 530. DRP. 109424. 2/4. 98.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung blauer, direkt färbender Farbstoffe.* Diejenigen schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffe, welche durch Verschmelzen von *Oxydinitrodiphenylamin* und gewissen Derivaten desselben mit Schwefel und Schwefelalkalien entstehen, und deren Nüance je nach dem angewendeten Ausgangsmaterial grünschwarz, violettschwarz, bezw. blauschwarz ist, werden durch Kochen mit A. und darauf folgendes Trocknen in neue Farbstoffe übergeführt, welche Baumwolle direkt blau färben. Es wird z. B. ein Gewichtsteil der nach dem Verf. des DRP. 103861 (vgl. **99**. II. 896) aus p-Oxy-o^1-p^1-dinitrodiphenylamin direkt erhaltenen Schmelze in ca. 10 Teilen A mehrere Stunden lang am Rückflufskühler gekocht. Man trennt die Mutterlauge durch Filtrieren von dem Rückstand und trocknet letzteren bei mäfsiger Wärme, am besten durch längeres Liegenlassen an der Luft. Derselbe kann alsdann direkt zum Färben dienen. Er erzeugt auf ungebeizter Baumwolle eine schöne indigoblaue Färbung. Der Farbstoff löst sich in W. mit violetter Farbe, während das Ausgangsmaterial sich in W. mit graugrüner Farbe löst; die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist schön kornblumenblau, diejenige des Ausgangsmaterials, das sich erst nach längerem Stehen in Schwefelsäure teilweise löst, ist schmutzig grün.

Auch aus den durch Verschmelzen der *Dinitrooxydiphenylaminsulfosäure* (I.) (Franz. Pat. 283559) und der *Dinitrooxydiphenylamincarbonsäure* (II.) (Dierbach,





Liebig's Ann. **273**. 123) mit Schwefel u. Schwefelalkalien erhältlichen Reaktionsprodd. werden durch Kochen mit A. Farbstoffe erhalten, welche in ähnlicher Weise von den ursprünglichen verschieden sind. (Patentbl. **21**. 530. DRP. 109456. 26/3. 99.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von basischen Disazofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen.* Das Verf., basische Disazofarbstoffe herzustellen, ist eine weitere Ausführungsform des durch Pat. 95530 und seine Zusätze 98435, 98585, 98586, 100420, 105319 (**1900**. I. 379) geschützten Verf. und besteht darin, dafs man *Amidophenyltrimethylammoniumbase* diazotiert, mit *Amidohydrochinondimethyläther* kuppelt, den Monoazofarbstoff wieder diazotiert und mit geeigneten Aminen, Phenolen etc. kombiniert. Die Anwendung des Amidohydrochinondimethyläthers in Mittelstellung bedingt eine Verschiebung der Nüance nach Blau hin gegenüber den analogen mit Amidotrecholäther erhaltenen Farbstoffen. Die erhaltenen Farbstoffe färben Halbwolle im sauren Bade gleichmäfsig an. Der in Anwendung gebrachte Amidohydrochinondimethyläther, F. 81°, wird erhalten durch Reduktion des Nitrohydrochinondimethyläthers (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 71; Liebig's Ann. **207**. 254; Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2119.) Er kann ersetzt werden durch den Diäthyläther (vgl. Liebig's Ann. **215**. 146.) (Patentbl. **21**. 530. DRP. 109491. 22/1. 99.; Zus.-Pat. zu 95530. 19/3. 96.; vgl. C. **98**. I. 815.)

Farbwerk Griesheim a. Main Noetzel, Istel & Co., Griesheim a. M., *Verfahren zur Darstellung eines braunen Baumwollfarbstoffes aus Oxydinitrodiphenylamin.* Werden gleiche Mengen *p-Oxy-o^1-p^1-dinitrodiphenylamin* und Chlorschwefel auf ca. 120° erhitzt, so entsteht ein Zwischenkörper, welcher beim Schmelzen mit Schwefelnatrium in einen braunen Baumwollfarbstoff übergeht. Es werden z. B. 10 kg fein gemahlenes Oxydinitrodiphenylamin in einem eisernen Kessel mit 10 kg Chlorschwefel verrührt und danach im Wasserbade erwärmt, wobei man nötigenfalls durch Kühlen dafür sorgt, dafs nach eingetretener Rk. die Temperatur nicht über 120° steigt. Das Reaktionsprod. bildet eine leicht pulverisierbare braune M.; es löst sich in Natronlauge mit brauner Farbe, in W. und verdünnter S. ist es unl., in A. und Ä. swl., in k. konz. Schwefelsäure löst es sich langsam mit gelbbrauner Farbe auf. Zur Überführung in Farbstoff fügt man nun zu dem obigen Zwischenprod.

10 kg Natronlauge, 10 l W. und 40 kg Schwefelnatrium und erhitzt damit allmählich auf 200°, bis die M. trocken ist. Das so erhaltene Prod. löst sich leicht in W. mit rotbrauner Farbe und färbt ungebeizte Baumwolle rötlichbraun an; die Färbungen sind wasch- und lichtecht. Der Farbstoff unterscheidet sich von dem schwarzen Farbstoff, welcher nach Patent 103861 (vergl. **99.** II. 896) durch Schmelzen von *Oxydinitrodiphenylamin* mit Schwefel und Schwefelnatrium entsteht, außer durch die Nüance und Darstellungsweise auch in seinen basischen Eigenschaften; er löst sich in w. konz. Schwefelsäure mit violettbrauner Farbe auf, während der Farbstoff des erwähnten Patentes darin unl. ist. Andererseits giebt der Farbstoff aus *p-Oxydiphenylamin* und Chlorschwefel des Patentes 103646 (vergl. **99.** II. 639) mit konz. Schwefelsäure eine grünlichblaue Lsg. und färbt Baumwolle violettschwarz an. (Patentbl. **21.** 531. DRP. 109586. 6/7. 99.)

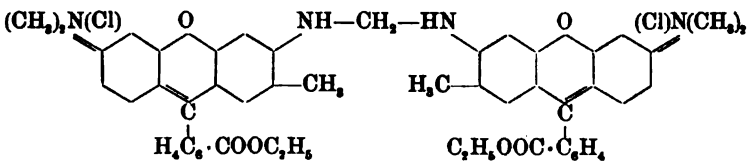
Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus Resorcin.* Zur Darst. von Polyazofarbstoffen werden die in Ggw. von Mineralsäure aus den Diazoverb. von *β-Naphtylamindisulfosäure G*, *β-Naphtylamindisulfosäure R*, *α_1-Naphtylamin-β_3-β_8-* oder *β_3-β_4-disulfosäure*, *Metanilsäure* oder *Sulfanilsäure* und Resorcin dargestellten einheitlichen Monoazofarbstoffe mit dem Zwischenprod. aus Benzidin und Salicylsäure vereinigt. Vor den entsprechenden Farbstoffen der Patentschrift 46501 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **22.** R. 178) zeichnen sich die so erhaltenen Farbstoffe durch Einheitlichkeit, Farbstärke und schönere Nüancen aus. (Patentbl. **21.** 580. DRP. 109610. 19/3. 98.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon.* Durch gleichzeitige Behandlung von Dinitroanthrachinonen mit rauchender Schwefelsäure, Borsäure und einem geeigneten Reduktionsmittel, z. B. Schwefel, werden Farbstoffe erhalten, welche von dem Farbstoffe verschieden sind, welcher unter Zusatz nur von Borsäure oder nur von Schwefel erhalten werden. Es werden z. B. 10 kg 1·5-Dinitroanthrachinon, 10 kg krystallisierte Borsäure, 2 kg Schwefel, 100—200 kg rauchende Schwefelsäure von 30—40% SO_3-Gehalt werden 2—2½ Stunden auf 120—130° erhitzt. Die Schmelze wird mit 2000—3000 kg W. verd.; dann wird filtriert und neutral gewaschen. Der erhaltene Farbstoff ist in k. W. wl., ll. in h. Im übrigen zeigt er ähnliche Eigenschaften wie der wasserunl. Farbstoff, welcher nach Pat. 67102 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26.** R. 422) aus dem mit 12%ig. Anhydrid erhaltenen Farbstoff des Pat. 76262 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27.** R. 934) dargestellt wird. In Schwefelsäure von 66° löst er sich mit gelber, in Ammoniak, Natronlauge, Anilin mit rein blauer, in A. mit blauvioletter, in Salzsäure mit braungelber Farbe. Von dem genannten Farbstoff des Patents 67102, bezw. 76262 unterscheidet er sich wesentlich durch seine größere Wasserlöslichkeit, die seine Anwendbarkeit in der Einbadstückfärberei zuläßt; durch seine gute Walkechtheit unterscheidet er sich von den unl. Farbstoffen, welche intermediär bei den Rkk. der Patente 87729 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** R. 720) und 76262 vor der Wasserlöslichkeit auftreten und wegen ihrer auffallenden Seifenunechtheit nicht isoliert und verwendet werden. Die der 1·5-Verb. isomeren Dinitroanthrachinone liefern nach beschriebener Rk. ebenfalls blaue Farbstoffe, welche jedoch nicht so rein färben wie die aus 1·5-Dinitroanthrachinon erhaltenen. An Stelle der Dinitroanthrachinone können auch ihre partiellen Reduktionsprod. verwendet werden, deren Darst. im Patent 76262 beschrieben worden ist. (Patentbl. **21.** 580. DRP. 109613. 4/4. 97.)

Deutsche Vidal-Farbstoffaktiengesellschaft, Koblenz, *Verfahren zur Darstellung eines blauschwarzen, substantiven Farbstoffes.* In dem Patent 104105 (vgl. C. **99.** II. 923) ist ein Verf. zur Darst. eines Baumwolle blau färbenden Farbstoffes beschrieben, welches darin besteht, daß ein Gemisch gleicher Mol. p-Amidophenol und Sulfanilsäure 2—3 Stunden bei ca. 170° zusammengeschmolzen wird. Erhöht man bei diesem Verf. die Temperatur auf etwa 250°, so erhält man einen blauschwarzen Farbstoff. Man erhitzt z. B. in einem mit Rührwerk versehenen eisernen Topf 17,3 kg Sulfanilsäure uud 11 kg p-Amidophenol im Ölbad auf 160—170°. Die verflüssigte M. wird 1 Stde. auf dieser Temperatur erhalten, dann wird die Temperatur allmählich bis auf 250° erhöht. Diese Temperatur wird ungefähr 4—5 Stdn. beibehalten. Die Schmelze, welche sich sehr verdickt, wird aus dem App. entfernt, abgekühlt und vermittelst eines geeigneten Apparates zerkleinert. Das pulverisierte

Prod. wird mit lauwarmer 10%ig. Natriumcarbonatlsg. gewaschen und dann getrocknet. Das Prod. ist ein graues Pulver, welches in W. sowohl, wie in verdünnten alkal. Carbonaten unl., in verdünnten Ätzalkalien dagegen blauschwarz, in Schwefelalkalien dunkelblaugrau l. ist. Es ist in SS. unl. und löst sich in A. rotviolett. Der Farbstoff färbt Baumwolle im sehr verd. Ätznatronbade und im mit Kochsalz versetzten Bade blauschwarz, noch lebhafter blauschwarz im Schwefelnatrium- u. Kochsalzbade. Wird die Ausfärbung der oxydierenden Einw. eines Bades von Natriumbichromat und Schwefelsäure ausgesetzt, so wird die erzielte Nüance nicht merklich geändert. (Patentbl. **21**. 580 DRP. 109736. 18/3. 98.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von roten Farbstoffen der Phtaleïnreihe.* Durch Kondensation von *Dialkylamidooxybenzoylbenzoësäure* und *o-Amido-p-kresol* entstehen *Rhodamine*, welche durch Veresterung, z. B. mit konz. Schwefelsäure und A., Ester geben. Diese färben tannierte Baumwolle blauer als die ursprünglichen Rhodamine. Werden 2 Mol. solcher Rhodaminester mit 1 Mol. Formaldehyd, z. B. in konz. Schwefelsäure, kondensiert, so entstehen neue Farbstoffe, denen wohl die Formel:



zukommt. Man versetzt die Lsg. von 30 kg des veresterten Kondensationsproduktes aus *Dimethylamidooxybenzoylbenzoësäure* u. o-Amido-p-kresol in 200 kg engl. Schwefelsäure mit einer Mischung von $2^1/_2$ kg 40%ig. Formaldehyd und 30 kg engl. Schwefelsäure. Die alsbald eintretende Rk. giebt sich durch Temperaturzunahme der Lsg. zu erkennen. Zur Vollendung der Rk. überläßt man die M. während 12 Stunden sich selbst und gießt alsdann auf Eis. Das schwefelsaure Salz des Kondensationsproduktes fällt nahezu vollständig als dunkelrotbrauner körniger Niederschlag aus. Zur Überführung des schwefelsauren Salzes in das Chlorhydrat löst man es in 100 kg A. und 130 kg W. und versetzt die h. Lsg. mit 60 kg Salzsäure 20° Bé. Wenn die M. erkaltet ist, wird W. eingerührt, wobei das Chlorhydrat nahezu vollständig als dunkelroter Nd. ausgeschieden wird. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen erhält man den neuen Farbstoff als rotbraunes, in h. W. und A. l. Pulver. Tannierte Baumwolle wird in feurigroten, jedoch blaueren Tönen angefärbt als von dem Ausgangsprod. (Patentbl. **21**. 581. DRP. 109883. 11/5. 99.)

K. Oehler, Offenbach a. M. *Verfahren zur Darstellung eines gelben Wollfarbstoffes.* Zur Darstellung eines gelben Wollfarbstoffes wird die aus 1 Mol. *Oxalessigester* und 1 Mol. *p-Nitrophenylhydrazin* entstehende *p-Nitrophenylpyrazoloncarbonsäure* mit 1 Mol. *Diazosulfanilsäuren* gekuppelt. Der erhaltene Farbstoff bildet ein hellorange gefärbtes Pulver, welches sich in Wasser mit gelber bis gelboranger Farbe löst. Er färbt Wolle etwas grünstichiger als *Tartrazin* und egalisiert auch besser, ebenso ist seine Walk- und Kalkechtheit größer. Der Farbstoff kann auch zur Papierfärberei verwendet werden. (Patentbl. **21**. 581. DRP. 109914. 26/1. 99.)

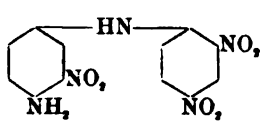
Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. *Verf. zur Darstellung von Trisazofarbstoffen unter Anwendung der γ-Amidonaphtolsulfosäure.* Zur Darstellung von Trisazofarbstoffen werden die Tetrazoderivate der Zwischenkörper aus 1 Mol. p-Diamidodiphenylamin, bezw. 1 Mol. p-Phenylendiamin und 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure mit 2 Mol. m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, m-Amidophenol, α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure, Resorcin kombiniert. Die erhaltenen Farbstoffe sind in ihren Eigenschaften ähnlich denen in der Patentschrift 64398 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. R. 885) beschriebenen analogen Kombinationen und zeichnen sich durchgroße Intensität aus. (Patentbl. **21**. 581. DRP. 110085 8/11. 93.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, Höchst a. M. *Verf., zur Darst. von Farbstoffen der Diphenylnaphtylmethanreihe.* Entgegen den Angaben des Patentes 58969 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. R. 926) lassen sich die Naphthalindisulfosäuren

mit *Tetraalkyldiamidobenzhydrolen* leicht und quantitativ in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure bei 100° zu Leukodisulfosäuren kondensieren, welche bei der Oxydation Farbstoffe von guter Wasch- und Lichtechtheit liefern. Es werden z. B. 27 kg Tetramethyldiamidobenzhydrol und 39 kg Natriumsalz der Naphtalindisulfosäure 2·7 von 85% gut gemischt und die Mischung in 200 kg Monohydrat unter gutem Rühren eingetragen. Die entstandene dickflüssige Masse wird dann im kochenden Wasserbade erwärmt, bis eine Probe in verdünntem Ammoniak klar löslich, also bis alles Hydrol verschwunden ist. Dies ist nach 5—6 Stdn. der Fall. Die Reaktionsmasse wird in Wasser gegossen und in bekannter Weise auf Kalk- oder Natronsalz verarbeitet. Zur dann erfolgenden Oxydation nimmt man eine Lsg. von 5 kg des so erhaltenen Leukosalzes in ca. 40 l Wasser, versetzt die wässerige Lsg. mit der berechneten Menge Schwefelsäure und giebt diese Flüssigkeit unter guter Rührung zu 2,04 kg Bleisuperoxyd, welches in Wasser aufgeschlämmt ist. Von dem Bleisulfat wird abfiltriert und die Farbstofflösung zur Trockne verdampft. Der Farbstoff bildet ein kupferfarbenes, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver. Er färbt Wolle in saurem Bade sehr gleichmäfsig, wasch- und lichtecht grün. In ganz gleicher Weise wird bei Herstellung der anderen Farbstoffe aus Tetraalkyldiamidobenzhydrolen und Naphtalindisulfosäure verfahren, indem man an Stelle des in diesem Beispiel angeführten Tetramethyldiamidobenzhydrols die äquivalente Menge von Tetraäthyldiamidobenzhydrol anwendet und an Stelle der beispielsweise angeführten 2·7-Säure andere Naphtalindisulfosäuren wie die Naphtalindisulfosäure 1·3, 1·5, 1·6, 2·6 benutzt. Die neuen Farbstoffe sind in ihren Eigenschaften nicht viel von einander verschieden. Sie färben gelbgrün bis blaugrün, die Äthylverbindungen gelber als die entsprechenden Methylverbindungen. Alle Farbstoffe sind durch ihr Egalisierungsvermögen sowie durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien und den Einfluſs des Lichtes ausgezeichnet. (Patentbl. **21**. 581. DRP. 110086. 14/10. 98.)

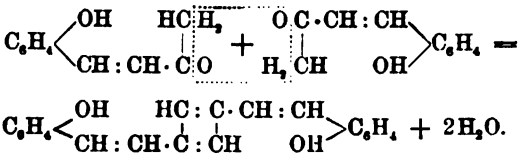
Eduard Donath u. Eugen Ornstein, Brünn, Österreich, *Verf. zur Isolierung von Berliner-Blau aus gebrauchter Gasreinigungsmasse.* Die Gasreinigungsmasse wird zuerst mit mäfsig verdünnter Salzsäure oder einer anderen hierzu geeigneten Säure vom *freien* Eisenoxyd befreit, aus dem event. getrockneten Rückstande wird das vorhandene Berliner-Blau mit konzentrierter roher Salzsäure ausgezogen. Durch Zusatz von Wasser wird das Berliner Blau aus dieser Lsg. gefällt. (Patentbl. **21**. 672. DRP. 110097. 29/5. 98.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, Höchst a. M. *Verfahren zur Darstellung eines rothraunen, Baumwolle direkt färbenden Schwefelfarbstoffes.* Läfst man auf *Nitro-p-phenylendiamin* in wässerig-alkoholischer Lsg. und in der Gegenwart von Natriumacetat *1-Chlor-2-4-dinitrobenzol* einwirken, so erhält man ein *Trinitro-p-amidodiphenylamin*, ziegelrotes Pulver, unl. in A. u. W., wl. in Xylol, aus heifsem Eg. in granatroten Nadeln von der Formel:



10 kg dieser Verb. werden mit 15 kg Schwefel und 30 kg Schwefelnatrium in wässeriger Lsg. im Ölbade auf 150—180° erhitzt (Thermometer im Öl). Das Trinitroprodukt löst sich in der Alkalisulfidlauge vollständig auf. Schon nach etwa einer halben Stunde ist eine Probe der Schmelze mit violetter Farbe in W. löslich. Man erhitzt nun noch etwa 6—8 Stunden bei der angegebenen Temperatur und verdampft dann den Rest des W., indem man das Produkt noch einige Zeit bei etwa 130° röstet. Der neue Farbstoff bildet ein schwarzes Pulver, ll. in W., Alkalien und Schwefelalkalien mit violetter, indaminähnlicher Farbe. Verdünnte Säure fällen aus der wss. Lösung die Farbsäure als violettes Puvler, das in Schwefelalkalien mit der ursprünglichen indaminähnlichen Farbe l. ist. Ungebeizte Baumwolle wird von dem Farbstoff in rotbraunen Tönen angefärbt. (Patentbl. **21**. 726. DRP. 110360. 29/5. 98.)

Rudolf Fabinyi, Klausenburg, Ungarn, *Verf. zur Darst. von Farbstoffen aus Salicylaldehyd und Ketonverbindungen.* Wird Salicylaldehyd mit Aceton oder Acetonderivaten, welche noch die Gruppe CH_2-CO-CH_3 enthalten, in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure kondensiert, so entstehen Produkte, welche durch Sulfonierung in violett-rosa bis blaugrau färbende Farbstoffe übergehen, und welche wahrscheinlich durch Wasseraustritt aus 2 Mol. des zunächst entstehenden *Methyl-o-cumarketons* nach der Formel:



gebildet werden. Der Farbstoff selbst ist die eine Disulfosäure der letzteren Verb. u. wird als Ceracidindisulfosäure bezeichnet. Es werden z. B. 200 g Aceton mit 100 g Salicylaldehyd gemischt und in die mit Eis gekühlte Mischung 200 g konzentrierte Schwefelsäure in kleinen Mengen mit der Vorsicht eingetragen, daſs die Temperatur nicht über 25° steigt. Die erhaltene dunkelrote Flüssigkeit wird in viel Wasser gegossen, der ausgeschiedene violette Niederschlag abfiltriert, getrocknet und mit einem zur Hälfte aus konzentrierter, zur Hälfte aus rauchender Schwefelsäure bestehenden Gemisch sulfoniert. Der durch Eindampfen oder Aussalzen gewonnene Farbstoff löst sich in kaltem Wasser, sehr leicht in heiſsem Wasser vollkommen auf und bildet eine dunkel violettrote Lsg., mittels welcher Seide vom hellsten Rosaviolett bis zum dunkelsten Rotviolett gleich gut und ohne Beize schön gefärbt werden kann; vorteilhaft ist es, das Farbbad durch einen kleinen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure anzusäuern. Seifenlösung verändert die Farbe nicht, nüanciert sind sie aber etwas heller. Die Ceracidindisulfosäure und ebenso ihre weiter unten zu beschreibenden Homologen geben mit vielen Alkaloidsalzen, namentlich mit Chinin, Morphin, Atropin, Strychnin, in W. und A. kaum oder sehr schwierig l., dunkelviolett gefärbte Niederschläge; es scheint, daſs an ihrer Bildung je ein Mol. der Alkaloide und des betreffenden Farbstoffes teilnimmt. Heiſse Natronlauge zersetzt diese Verb., doch auf Zusatz von Säure fallen sie wieder aus. Die Kondensation des *Methyläthylketons* mit Salicylaldeyd liefert ein Rohprodukt, welches bei der Sulfonierung einen der Ceracidindisulfosäure ähnlichen, aber etwas rötlicher nüancierten Farbstoff ergiebt. Dieser Farbstoff ist die *Dimethylceracidindisulfosäure;* er besitzt einen intensiveren Geruch als die Ceracidindisulfosäure und färbt Wolle und Seide ebenfalls ohne Beize. Die Kondensation von *Methylnormalpropylketon* mit Salicylaldehyd durch Schwefelsäure und nachherige Sulfonierung des Kondensationsproduktes ergiebt die *Diäthylceracidindisulfosäure*, einen Farbstoff, welcher unter den bisher beschriebenen das schönste Rot färbt. Die Kondensation von *Methylnormalbutylketon* und Salicylaldehyd durch Schwefelsäure und nachherige Sulfonierung des Kondensationsproduktes ergiebt die *Dinormalpropylceracindindisulfosäure*, einen ebenfalls sehr schön rotfärbenden Farbstoff. Eine durch Schwefelsäure zwischen Salicylaldehyd und *Lävulinsäure*, einer Ketonsäure, bewerkstelligte Kondensation ergiebt ebenfalls einen roten Farbstoff, dessen allgemeine Kennzeichen mit denen der Ceracidindisulfosäure übereinstimmen, während aus Salicylaldehyd und Methylbenzylketon ein bläulich taubengraufärbender Farbstoff erhalten wird. In gleicher Weise wie Aceton, Methyläthylketon, *Phenylaceton* etc. läſst sich auch *Monochloraceton* mit Salicylaldehyd durch Kondensation mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem gechlorten Ceracidinabkömmling verbinden. Dieser Körper *(Dichlorceracidin)* besitzt eine dunkelblaue Farbe, ist in W. unl. und wird gleichfalls durch Sulfonierung in den betreffenden l. Farbstoff übergeführt. (Patentbl. 21. 763. DRP. 110520 19/4. 98.)

Rudolf Fabinyi, Klausenburg, Ungarn, *Verfahren zur Darstellung eines neuen Seidenfarbstoffes.* Läſst man auf 2 Mol. Salicylaldehyd und 1 Mol. Aceton konz. Natronlauge einwirken, so entsteht das Natriumsalz des Di-o-oxydibenzalacetons. Setzt man z. B. einer aus 100 g Salicylaldehyd und 24 g Aceton bereiteten Mischung 400 ccm viermal normalen Natriumhydrates zu und läſst diese Mischung nach ungefähr $^1/_4$ stündlichem starken Schütteln in einer verkorkten Flasche stehen, so wird die anfangs stark dunkelrote Fl. nach verhältnismäſsig kurzer Zeit zu einer aus grünen, metallisch glänzenden, schuppenförmigen Krystallen bestehenden M. erstarren; diese wird auf Filtern abgesogen oder auf Thontellern abgepreſst, und die Krystalle werden aus h. W. oder besser aus h. A. umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle glitzern in fuchsinähnlicher, grüner Farbe, sind in W. ll., in A. swl.; die Farbe einer 1%igen Lsg. ist ein dem Granat ähnliches Rot, die der stark verd. Lsg. rötlich gelb. Wird dieser verd. Lsg. Salzsäure zugesetzt, so erhält man einen in W. swl., gelben Nd, der anfangs breiartig ist, aber sehr bald in lange, blättchenförmige Krystalle übergeht,

die mit dem *Di-o-oxydibenzalaceton* identisch sind. Die nach dem beschriebenen Verf. hergestellte grüne, metallisch glänzende Verb. ist ein Natriumsalz dieses Di-o-oxydibenzalacetons. Dasselbe krystallisiert mit 7 Mol. W., verliert schon beim Liegen an der Luft Krystallw. und wird durch die Kohlensäure der Luft allmählich, in wss. Lsg. sehr rasch unter Abscheidung des Dioxydibenzalacetons vollständig zers.; wird der mit dem Natriumsalz gefärbte und dann gewaschene Stoff durch sehr verd. Schwefelsäure gezogen und nachträglich gut abgewaschen, so verwandelt sich die gelbe Farbe bei der Belichtung in ein schönes Hellrot. Die wss. Lsg. des Natriumsalzes ergiebt mit den meisten Salzen und Alkaloidsalzen einen teils krystallinischen, teils amorphen Nd. von charakteristischer Farbe. Das Natriumsalz besitzt selbst eine stark antiseptische, Gärung verhindernde und baktericide Wirkung. Mit der wss. Lsg. dieses Natriumsalzes kann man Seide unmittelbar schön gelb färben. (Patentbl. **21**. 764. DRP. 110521. 19/4. 98.)

Chr. Rudolph, Offenbach a. M., *Verfahren zur Darstellung basischer Farbstoffe aus Dioxynaphtochinolin und den Nitrosoverbindungen tertiärer aromatischer Amine.* Das in dem Patent 110175 beschriebene Dioxynaphtochinolin läfst sich mit den Nitrosoverbindungen tertiärer aromatischer Amine zu grünen Farbstoffen kondensieren, welche Baumwolle licht- und waschecht färben. Man erhitzt z. B. 8,5 kg Dioxynaphtochinolin mit 11,2 kg salzsaurem Nitrosodimethylanilin und 50 l A. $1^1/_2$ Stunden auf 50—70°. Der nach dem Erkalten fast vollständig ausgeschiedene Farbstoff wird auf einem Filter gesammelt, mit wenig A. ausgewaschen, abgepreſst und getrocknet. Er bildet ein schwärzlich grünes Pulver, welches sich in W. mit grüner Farbe löst. Diese Lsg. färbt sich auf Zusatz von Salzsäure rein blau. Alkalien geben mit der wss. Lsg. des Farbstoffes einen blauen Nd., der sich in Ä. mit roter Farbe löst; diese Lsg. zeigt eine prachtvolle, zinnoberrote Fluoreszenz. In kons. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit orangeroter Farbe. Verwendet man bei der Einwirkung auf Dioxynaphtochinolin an Stelle von salzsaurem Nitrosodimethylanilin die äquivalente Menge von salzsaurem Nitrosodiäthylanilin, so erhält man ebenfalls einen grünen Farbstoff, der sich aus der Rk.-M. in braunen, glänzenden Krystallen abscheidet. Er löst sich in W. leichter als der dimethylierte Farbstoff, besitzt aber im übrigen die gleichen Eigenschaften wie dieser. (Patentbl. **21**. 764. DRP. 110603. 2/11. 98.)

Leopold Casella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe aus β_1-β_2-α_4-Trioxynaphtalin.* Zur Darst. von Monoazofarbstoffen, welche auf metallgebeizter Faser gleichmäfsige säure-, dekatur- und lichtechte Färbungen erzeugen, wird β_1-β_2-α_4-Trioxynaphtalin mit sulfierten oder unsulfierten Diazoverbb. kombiniert. Das Trioxynaphtalin erhält man durch Erhitzen der durch Verschmelzen der *β_1-Naphtol-β_2-β_3-α_4-trisulfosäure* mit Alkalien darstellbaren *β_1-$\beta_2\alpha_4$-Trioxynaphtalin-β_3-sulfosäure* mit W. oder verd. Mineralsäuren auf höhere Temperaturen. (Patentbl. **21**. 764. DRP. 110618. 10/12. 98.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender primärer Disazofarbstoffe aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure.* Zur Darst. beizenfärbender schwarzer Disazofarbstoffe aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure gemäfs Patent 91055 werden Chlor-, Nitro-, bez. Chlornitroderivate des o-Amidophenols als Komponenten verwendet. Die so erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch aufserordentliche Ergiebigkeit und andere wertvolle Eigenschaften aus. (Patentbl. **21**. 764. DRP. 110619. 9/11. 97.)

Farbwerk Griesheim a. M. Noetzel, Istel & Co., Griesheim a. M., *Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Beizenfarbstoffes aus β-Oxynaphtoësäure.* Durch Kombination von diazotierter Pikraminsäure mit β-Oxynaphtoësäure (F. 216°) wird ein wertvoller schwarzer Monoazofarbstoff erhalten. (Patentbl. **21**. 726. DRP. 111330. 16/5. 99.)

Organische Verbindungen, verschiedene. **Alfred Einhorn**, München, *Verfahren zur Darstellung von Glykokollderivaten aromatischer Amido- und Amidooxycarbonsäuren.* Gemäfs Patent 106502 werden therapeutisch wichtige Glykokollderivate dadurch erhalten, dafs man auf die aus Amidocarbonsäureestern mit Halogenacylchloriden erhaltenen Prodd. Amine einwirken läfst, wodurch das Halogen gegen basische Reste ausgetauscht wird. Man kann nun zu den gleichen Prodd. gelangen,

wenn man nicht von den Amidocarbonsäureestern, sondern von den Amidocarbonsäuren selbst ausgeht und das analog wie bei dem Verf. des Hauptpatentes erhaltene Prod. schliefslich noch esterifiziert. Das neue Verf. erläutert das folgende Beispiel: 30 g *p-Amidosalicylsäure* werden mit 300 ccm Bzl. und 24 g Chloracetylchlorid so lange auf dem Wasserbad erwärmt, als Salzsäure entweicht. Nach dem Erkalten wird das Bzl. abgesaugt. Der Rückstand, welcher hauptsächlich aus *Chloracetyl-p-amidosalicylsäure* und dem salzsauren Salze der p-Amidosalicylsäure besteht, wird zur Entfernung des letzteren mit W. angerieben und gut ausgewaschen und dann aus verd. A. umkrystallisiert. Die Chloracetyl-p-amidosalicylsäure krystallisiert in Nädelchen, ll. in starkem A., zers. sich bei 237°.

22,5 g Chloracetyl-p-amidosalicylsäure werden mit 14,6 g Diäthylamin und 60 ccm A. 2 Stunden lang am Rückflufskühler erhitzt. Dann wird der A. abdestilliert, der Rückstand mit Sodalsg. (110 ccm 10%) versetzt und das Diäthylamin auf dem Wasserbad verdampft. Nach dem Hinzufügen von 20 g konz. Salzsäure (35%) wird ziemlich stark auf dem Wasserbad eingeengt und die *Diäthylamidoacetyl-p-amidosalicylsäure* durch Natriumacetat ausgefällt. Sie läfst sich aus W. umkrystallisieren und zers. sich gegen 250°. Verteilt man die Säure in Methylalkohol und leitet bis zur Sättigung Salzsäure ein, so geht das anfangs entstehende salzsaure Salz bis auf eine kleine Menge in Lsg. Nach ca. 12 Stunden verd. man mit Eiswasser, macht mit Sodalsg. alkal., äthert aus und trocknet die äth. Lsg. über Pottasche. Nachdem der A. zum gröfsten Teil abdestilliert, leitet man Salzsäure ein, worauf der salzsaure *Diäthylamidoacetyl-p-amidosalicylsäuremethylester* (F. 184—185°) ausfällt. Der freie Ester scheidet sich aus demselben auf Zusatz von Natriumcarbonat als Öl ab. Mit Eisenchlorid giebt es eine violette Färbung. An Stelle der Amidosalicylsäure können andere aromatische Amidosäuren, wie *o-*, *m-*, *p-Amidobenzoësäure*, *m-Amido-p-oxybenzoësäure*, *p-Amido-m-oxybenzoësäure*, *Amidozimmtsäure*, in den Verf. zur Verwendung gelangen. (Patentbl. **21**. 522. DRP. 108871. 25/10. 98.; Zus.-Pat. zu 106502. 16/8. 98.; vgl. C. **1900**. 883.)

Marius Otto, Neuilly, Seine, *Verfahren zur Gewinnung von Jodoform.* Bei der Jodoformdarst. hat man schon an Stelle von freiem Jod solches im Entstehungszustande auf A. oder andere geeignete organische Verbb. zur Einw. gebracht, so z. B. unter Anwendung von Chlorkalk (Cornelius u. Gille) oder auf elektrolytischem Wege gemäfs Patentschrift 29771 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. R. 624). Man kann nun in sehr einfacher Weise reines Jodoform erhalten, indem man Ozon in die auf ca. 50° erwärmte sodaalkal. Lsg. einer Jodalkaliverb. und einer geeigneten organischen Substanz (A.) einleitet. (Patentbl. **21**. 522. DRP. 109013. 11/8. 98.)

Gustav Glock, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Methylalkohol und Formaldehyd durch Oxydation von Methan.* Beim Überleiten einer Mischung von Methan mit einer zur vollkommenen Verbrennung ungenügenden Menge Luft über glühendes Platin erhielt Coquillon Ameisensäure, aber keinen Methylalkohol und Formaldehyd. Ersetzt man das Platin durch milder wirkende Kontaktmassen, wie Kupfer, Asbest oder Bimsstein, die letzteren eventuell mit Kupfer vermischt, so erhält man auch die niedrigeren Oxydationsprodd. des Methans, Methylalkohol und Formaldehyd. Statt Methan kann man auch methanhaltige Gasgemische, z. B. Koksofen- oder Leuchtgas anwenden, auch kann die Luft durch Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Mischungen ersetzt werden. M. Otto brachte eine Mischung von Luft und Methan in einen Ozonisator und leitete einen elektrischen Strom von 6000 Volt Spannung hindurch. Hierbei bildeten sich weifse Nebel von Formaldehyd. (Patentbl. **21**. 523. DRP. 109014. 11/12. 98.)

Gustav Glock, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Äthylalkohol, Acetaldehyd und Essigsäure durch Oxydation von Äthan.* Gemäfs Patent 109014 wird aus Methan durch Oxydation mit Luft oder Sauerstoff unter Anwendung von Kupfer, Bimsstein oder Asbest oder Mischungen derselben Methylalkohol und Formaldehyd gewonnen. In derselben Weise erhält man aus Äthan oder äthanhaltigen Gasgemischen Äthylalkohol, Acetaldehyd und Essigsäure. (Patentbl. **21**. 523. DRP. 109015. 22/1. 99.; Zus.-Pat. zu 109014. 11/12. 98. s. vorstehend.)

Schlufs der Redaktion: den 9. Juli 1900.

Namenregister.

kermann, E. 277.
dré, G. 267.
on, W. G. 247.
frecht 277.
ucke, E. 277.
yer, A. 251.
dy, F. 238.
nberger, E. 253.
icroft, W. D. 234.
ir, E. 233.
k, C. 290.
dow, F. 247.
ise, E. E. 242.
unt, B. 287.
nträger, H. 277. 83. 294.
gault, J. 260.
veault, L. 261.
nck, O. 286.
ner, L. 257.
ni, G. 236.
nner, O. 240.
kow, W. 275.
ieron, C. A. 279.
:ano, L. 288.
ielineau 262.
telier, H. Le 236.
vastelon 240.
nley, A. J. 278.
iasse, L. 286.
ker, H. 269.
ière, M. 255.
ler, E. 288.
Dufour 238.
Edler 282.
Einhorn, A. 244.
Elbs, K. 240.
Ettlinger, J. 248.
Faktor, F. 239.
Foerster, F. 233.
Fonzes-Diacon 239.
Forcrand, De 241.
Fosse, R. 247. 248.
Frieser, J. W. 278.
Fuller, R. W. 259.
Georgievics, G. v. 264. 267.
Gesché, L. 256.
Grosse-Bohle, H. 275.
Grützner, B. 279.
Guigues, P. 279.
Guillot 291.
Hagemann, G. A. 236.
Hall, A. D. 288.
Hardy, W. B. 234.
Hausser 262.
Hellsing, G. 265.
Henrich, F. 251.
Hewitt, J. T. 247.
Hinrichs, G. 238.
Holdefleiß 283.
Jackson, C. L. 259.
Jaeckel, B. 274.
Jean, F. 293.
Jeancard 261. 262.
Jolles, A. 278. 288.
Kaehler, M. 283.
Kauffmann, H. 246.
Kaupitz, W. 279.
Kippenberger, C. 289.
Klein, O. 284.
Knoevenagel, E. 236.
Koenig, J. 275.
Kondakow, J. 260.
Lebbin, G. 290.
L'Hôte, L. 285.
Limpricht, H. 258.
Ludewig, H. 248.
Malus, C. 237.
Martini 283.
Mennicke, H. 287.
Montague, E. I. 258.
Morgan, G. T. 264.
Müller, E. 233.
Muthmann, W. 233. 239.
Nerking, J. 29?.
Netolitzky, F. 277.
Ollendorff, G. 242.
Oppenheimer, M. 244.
Pappadà, N. 236.
Paul, B. H. 278.
Pflüger, E. 291.
Piccinini, A. 266.
Prud'homme, M. 264.
Pschorr, R. 271. 274. 275.
Rauwerda, A. 268.
Rojahn, W. 263.
Romberg, H. 275.
Roques, X. 291.
Ruff, O. 242.
Rügheimer, L. 268.
Ruhemann, S. 247.
Sabatier, P. 240.
Salmoni, L. 266.
Satie 261. 262.
Schindelmeiser, J. 260.
Senderens, J. B. 240.
Seyewetz, A. 264.
Soden, H. v. 263.
Soltsien, P. 289.
Sonneborn, H. 233.
Springer, L. 267.
Stoklasa, J. 282.
Stützel, L. 239.
Sumuleanu, C. 271.
Taylor, A. E. 235.
Thiele, J. 237.
Tollockso, S. 257.
Tretzel, F. 279.
Trowbridge, P. J. 269.
Utz, F. 293.
Villard, P. 238.
Villiger, V. 251.
Vongerichten, E. 274.
Wiegand, O. 258.
Wissell, L. v. 282.
Woy, R. 284. 286.
Zernik, F. 280.

Patent-Anmeldungen.

Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

neben der Klassenzahl angegebene Buchstabe bezeichnet die durch die neue Klasseneinteilung vom 1. Juni d. J. ab eingeführte Unterklasse, zu welcher die Anmeldung gehört."

le: 16. Juli 1900.

F. 11813. **Phosphorsäurereiches Düngemittel,** Verfahren zur Erzeugung eines — gleichzeitig mit phosphorhaltigem Roheisen. A. J. L. af Forelles, Christiania. 17/4. 99.

F. 12395. **Diamidoanthrarufin- bezw. Diamidochrysazindisulfosäure,** Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 2/11. 99.

F. 12448. **Phtaleinfarbstoffe,** Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 5/12. 99.

M. 17582. **Anstrichmasse,** Verfahren zur Herstellung einer —. Thorwald Müller & Co., Esbjerg, Jütland, Dänemark. 9/12. 99.

W. 14998. **Acetylen,** Verfahren zum Reinigen von —. Dr. Paul Wolff, Berlin. 20/3. 99.

19. Juli 1900.

M. 17731. **Bunsenbrenner,** Gasdüse für —. Paul Müller, Berlin. 22/1. 99.

S. 13082. **Heissdeckverfahren.** R. Sauerbrey, Cassfurt. 20/11. 99.

V. 3642. **Chininphosphorsäureester** (Phosphorylchinin), Verfahren zur Darstellung des tertiären —. Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 26/7. 99.

Klasse:

12q. B. 24908. **Oxyphenyltartronsäure,** Verfahren zur Darstellung von —. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim. 8/6. 99.

12r. S. 11823. **Retorte,** von innen und aussen beheizte — für die Trocken-Destillation von Sägemehl u. dgl. Harry Spurrier, Montreal. 7/10. 98.

40a. R. 13153. **Zinkoxyd,** Verfahren zur Gewinnung bezw. Abscheidung von — und Zinkkarbonat aus Ammoniumcarbonat und Ammoniak enthaltenden Zinklösungen. Gilbert Rigg, Bryn Road, Swansea. 20/5. 99.

53e. M. 17502. **Nahrungsmittel,** Verfahren zur Herstellung eines — aus Molke. Dr. Friedrich Joseph Freiherr von Mering, Halle a. S. 20/11. 99.

89e. Sch. 15629. **Zuckersäfte,** Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von — mittels Auftriebefiltration unter getrennter Behandlung mit Aetzkalk und Kohlensäure. Julius Schwager, Berlin. 5/2. 1900.

Alleinige Inseraten-Annahme bei **Rudolf Mosse** Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

Caseïn

mehrere Qualitäten besonders preiswerth.

D. Müller & Co., Hamburg.

Die **Fabrikate** der Sanitäts-Porzellan-Manufaktur **W. Haldenwanger**

Abdampfschalen, Schmelztiegel, Kasserollen, Mörser etc. etc. sind durch sämmtliche Handlungen chemisch-pharmaceutischer Apparate zu beziehen.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN NW.

Vor Kurzem erschien in unserem Verlage:

Ferd. Tiemann,

Ueber die drei Lemongrasölaldehyde des Herrn W. Stiehl.

50 Seiten in 8. — Preis **1 Mark.**

Geschichte und Systematik

der

Indigo-Synthesen

mit specieller Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur.

Von

Arnold Reissert.

27 Seiten gr. 8. — Preis 1 Mark.

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 5. S. 305—360.

Chemisches Central-Blatt.

1900. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in **Leipzig**, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauer in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Harpcke in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Prag. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. H. Landolt, W. Ostwald und K. Seubert, Zweiter Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte 305. — J. Forchheimer, Elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene 306. — Ernst Cohen, Zur Thermodynamik der Normalelemente 307. — Geoffrey Martin, Existenz von thermischen Zentren der Stabilität von Verbb. 307. — John Theodore Hewitt, Beziehungen zwischen der Konstitution und der Fluoreszenz einiger Substanzen 308. — W. Stortenbeker, Löslichkeit von hydratierten Mischkrystallen 309. — J. W. Brühl, Über tautomere Umwandlungen in Lösungen 309. — De Forcrand, Versuch einer allgemeinen Theorie der Acidität 311.

Organische Chemie. W. Markownikoff, Über die quaternären Paraffine 311. — Paul Sabatier und J. B. Senderens, Hydrogenation des Acetylens und Äthylens 312. — Chavastelon, Über die Art und Weise der Entstehung der Verbb. $C_2H_3(Cu_2Cl_2)_2KCl$ und $C_2H_2[(Cu_2Cl_2)_2KCl]_2$ 312. — H. J. H. Fenton, Der Abbau des Glykolaldehyds 312. — Wl. Gulewitsch, Einwirkung von Ammoniumcyanid auf Aceton 313. — J. N. Collie und B. D. Steele, Über Dimethyldiacetylaceton etc. 313. — A. Béhal, Über die gemischten Anhydride der Ameisensäure 313. — J. Freundlich u. O. Rosauer, Reduktion der Ölsäure zu Stearinsäure 315. — G. Ortoleva, Einwirkung von Jod auf die Malonsäure in Pyridinlösung 315. — W. Markownikoff, Oxydation der cyklischen Verbb. etc. 315. — M. Conrad, Neue Synthese der α,α-Dimethylglutakonsäure 316. — A. Haller und G. Blanc, Synthese des α-α-Dimethyl-γ-cyantricarballylsäureesters etc. 316. — W. Dieckmann, Verhalten von Phenylisocyanat gegen Acetessigester 317. — L. Bouveault, Methode zur Synthese der höheren Homologen des Acetessigesters etc. 317. — J. N. Collie, Dehydracetsäure 318. — Martha Annie Whiteley, Oxim des Mesoxamids etc. 318. — J. A. Müller, Fraktionierte Neutralisationswärme der Carbonylferrocyanwasserstoffsäure, verglichen mit derjenigen der Ferrocyanwasserstoffsäure 319. — K. Auwers, Über eine Atomwanderung 319. — W. H. Perkin jun., Jocelyn F. Thorpe u. C. Walker, Eine neue Reihe von Pentamethylenderivaten 319. — Eug. Bamberger, Einwirkung wässeriger Natronlauge auf Nitrosobenzol 321; Beziehung zwischen Azoxy- und Diazobenzol 323. — Emil Fischer und Adolf Windaus, Bildung quaternärer Ammoniumverbb. 323. — Georg Cohn, Über das Tetramethyldiamidodiphenylmethan etc. 324. — Louis Meunier, Metallverbb. des Diazoamidobenzols 325. — R. Oliveri Tortorici, Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Chinondioxime 325. — S. Lebedew, Über das Trichlormethyl-o-methoxyphenylcarbinol 326. — M. Bloch u. St. v. Kostanecki,

Über das β-Methylchromon 327. — W. Carter u. W. Trevor Lawrence, Die Oxyphenoxy- und Phenylenoxyessigsäuren 327. — J. Bougault, Über die Methoxyhydratropasäure, erhalten durch Oxydation des Anethols etc. 328. — A. Drboglaw, Über die Synthese des Trichlormethylstyrylcarbinols etc. 328. — H. Simonis und G. Wenzel, Über Tribromcumarin etc. 329. — Wladimir Mokiewski, Über das Isopren 331. — P. Genvresse, Über einen neuen Terpenalkohol, das Pinenol etc. 331. — Enrico Rimini, Über den Isocampher 331; Neue Unterss. in der Camphergruppe 331. — F. Mahla und F. Tiemann, Über Zersetzungsprodukte des Campherimins 331. — M. Guerbet, Über die Santalene 332; Über die Santalole 332. — W. H. Perkin jun. und Jocelyn Field Thorpe, Versuche über die Synthese der Camphersäure 332. — Heinrich Walbaum, Über Zibeth, Jasmin etc. 333. — A. Seyewetz, Zusammensetzung der Verbb. des Fuchsins mit den ihrer Konstitution nach sauren Farbstoffen 333. — Oechsner de Coninck und Derrien, Neues Derivat des Benzophenons 334. — Hermann Rey, Zahlenstudien in der Naphtalinreihe 334. — R. Oliveri Tortorici, Einige Notizen bezüglich des Dimethylpyrondicarbonsäureesters 335. — J. Czajkowski, St. von Kostanecki u. J. Tambor, Synthese des 1-3-4'-Trioxyflavons 335. — W. Marckwald und Erwin Meyer, Über das Chinolinjodmethylat 337; Über das α-Chinolylhydrazin etc. 337. — W. Marckwald u. M. Chain, Über das α-Lepidylhydrazin etc. 339. — S. B. Schryver und F. H. Lees, Unterss. über Morphin 340. — W. Schaposchnikow, Über neue blaue Farbstoffe 340. — A. Panormow, Einwirkung von verdünnten Säuren, Alkohol und erhöhter Temperatur auf Albumin 342.

Physiologische Chemie. H. Hérissey, Über das Reservekohlehydrat des Samens von Trifolium repens 342. — Leon Marchlewski und C. A. Schunck, Über die Chemie des Chlorophylls 343. — F. Stolle, Zusammensetzung der finnischen Moosbeere 343. — Oskar Lövinson, Keimungs- und Wachstumsversuche an Erbsen 344. — E. Gley u. P. Bourcet, Gegenwart von Jod im Blut 344. — Wl. Gulewitsch und S. Amiradžibi, Über das Carnosin etc. 344. — Bernhard Schöndorff, Der Harnstoffgehalt der Frauenmilch. Eine Erwiderung an Dr. W. Camerer 345; Burian und Schur: Die Stellung der Purinkörper im menschlichen Stoffwechsel. Eine Berichtigung 345.

Medizinische Chemie. V. Arnold, Über Nachweis und Vorkommen der Acetessigsäure im pathologischem Harn 345. — Stoeltzner und Salge, Vorkommen von eigentümlichen Krystallen in den Knochen von mit Nebennierensubstanz behandelten rachitischen Kindern 346. — S. Talma, Zur Untersuchung der Säuresekretion des Magens 346. — F. Ransom, Die Lymphe nach intravenöser Injektion von Tetanustoxin und Tetanusantitoxin 346. — A. Richaud u. R. Bonneau, Analyse einer Flüssigkeit aus einer Mesenterialkyste 346. — G. Treupel und A. Edinger, Unterss. über Rhodanverbb. 347. — Alonzo Englebert Taylor, Zur Kenntnis der pathologischen Fette 347. — C. Benda, Eine makro- und mikrochemische Reaktion der Fettgewebsnekrose 347.

Mineralogische und geologische Chemie. H. Carrington Bolton, Prüfung von Mineralien mit organischen Säuren 347. — W. Muthmann, Bemerkungen zu den krystallographischen Abhandlungen von G. Linck 347. — Giovanni d'Achiardi, Larderellit der Suffionen von Toskana 348. — C. Reidemeister, Über sogenannten Asbest 348. — S. L. Penfield, Über die Deutung von Mineralanalysen etc. 348. — G. Tschernik, Zusammensetzung eines Gadolinits aus Batum 349. — V. Goldschmidt, Über Vanadinit von Hillsboro, New-Mexiko 349. — F. R. van Horn, Über eine interessante Hornblende 350. — T. L. Watson, Der Diabas von Chatham, Va. 350. — W. H. Winchell, Thomsonit und Lintonit 350. — O. A. Derby, Entstehung der brasilianischen Diamanten 351. — J. H. Pratt, Über Mineralien aus Nord-Carolina 351. — J. E. Wolff, Das Vorkommen von gediegenem Kupfer von Franklin Furnace, N. J. 351. — S. H. Hamilton, Das Vorkommen des Markasits 351. — M. C. Whitaker, Zusammensetzung des Pikrotitanits 351. — R. W. Raymond, Über Limonitpseudomorphosen von Holländisch Guyana 351. — Hj. Sjögren, Fund von gediegenem Silber etc. in der Salagrube 352. — M. Weibull, Mineralogische Notizen 352; Über einige Vestanåmineralien 352. — J. Petrén, Über den sogenannten „Wallerilit" 352. — L. Mrazec, Über einen Jadeïtit von Piemont 353. — E. C. E. Lord, Ganggesteine nahe Portland, Maine 353. — A. Lacroix, Prehnit als konstituierender Bestandteil metamorpher Kalksteine 353.

Technische Chemie. L. Schmelck, Einfacher Apparat zum Abtreiben ohne Muffel 353. — H. F. B. Schaefer, Über Fabrikation von Sauerstoff 354. — R. Fürth u. A. Stift, Bakteriose der Zuckerrübe 354. — F. Strohmer, H. Briem und A. Stift, Rübensamenzucht mittels sogenannter Stecklinge 354. — Demichel, Die Genauigkeit aräometrischer Ablesungen etc. 355. — F. A. Bühler, Zur Kenntnis der Fabrikation der Essigsäure etc. 356. — Rowland Williams, Über Maisöl 356. — Oskar Nagel, Das Ruymbeke'sche Glycerinverfahren 356. — Otto Rosauer, Das Ruymbeke'sche Glycerinverfahren 356. — Oskar Nagel, Das Ruymbeke'sche Glycerinverfahren 357. — Siegfried Jakobi, Erhöhung der Säureechtheit substantiver Färbungen durch Solidogen A 357. — Carl Hassack, Zur Kenntnis der künstlichen Seiden 357. — R. Zaloziecki und L. Gans, Über hochschmelzende feste Kohlenwasserstoffe aus den letzten Destillationsprodukten des Erdöls 358. — **Patente** 359.

Namenregister.

Amiradžibi, S. 344.
Arnold, V. 345.
Auwers, K. 319.
Bamberger, E. 321. 323
Béhal, A. 313.
Benda, C. 347.
Blanc, G. 316.
Bloch, M. 327.
Bolton, H. C. 347.
Bouneau, R. 346.
Bougault, J. 328.
Bourcet, P. 344.
Bouveault, L. 317.
Briem, H. 354.
Brühl, J. W. 309.
Bühler, F. A. 356.
Carter, W. 327.
Chain, M. 339.
Chavastelon 312.
Cohen, E. 307.
Cohn, G. 324.
Collie, J. N. 313. 318.
Coninck, O. de 334.
Conrad, M. 316.
Czajkowski, J. 335.
d'Achiardi, G. 348.
Demichel 355.
Derby, O. A. 351.
Derrien 334.
Dieckmann, W. 317.
Drboglaw, A. 328.
Edinger, A. 347.
Fenton, H. J. H. 312.
Fischer, E. 323.
Forchheimer, J. 306.
Forcrand, De 311.
Freundlich, J. 315.
Fürth, R. 354.
Gans, L. 358.
Genvresse, P. 331.
Gley, E. 344.
Goldschmidt, V. 349.
Guerbet, M. 332.
Gulewitsch, W. 313. 344.
Haller, A. 316.
Hamilton, S. H. 351.
Hassack, C. 357.
Hérissey, H. 342.
Hewitt, J. T. 308.
Horn, F. R. van 350.
Jakobi, S. 358.
Kostanecki, St. v., 327. 335.
Lacroix, A. 353.
Landolt, H. 305.
Lawrence, W. T. 327.
Lebedew, S. 326.
Lees, F. H. 340.
Lord, E. C. E. 353.
Lövinson, O. 344.
Mahla, F. 331.
Marchlewski, L. 343.
Marckwald, W. 337. 339.
Markownikoff, W. 311. 315.
Martin, G. 307.
Meunier, L. 325.
Meyer, E. 337.
Mokiewski, W. 331.
Mrazec, L. 353.
Müller, J. A. 319.
Muthmann, W. 347.
Nagel, O. 356. 357.
Ortoleva, G. 315.
Ostwald, W. 305.
Panormow, A. 342.
Penfield, S. L. 348.
Perkin jr., W. H. 319. 332.
Petrén, J. 352.
Pratt, J. H. 351.
Ransom, F. 346.
Raymond, R. W. 351.
Reidemeister, C. 348.
Rey, H. 334.
Richaud, A. 346.
Rimini E., 331.
Rosauer, O. 315. 356.
Sabatier, P. 312.
Salge 346.
Schaefer, H. F. B. 354.
Schaposchnikow, W. 340.
Schmelck, L. 353.
Schöndorff, B. 345.
Schryver, S. B. 340.
Schunck, C. A. 343.
Senderens, J. B. 312.
Seubert, K. 305.
Seyewetz, A. 333.
Simonis, H. 329.
Sjögren, H. 352.
Steele, B. D. 313.
Stift, A. 354.
Stoeltzner 346.
Stolle, F. 343.
Stortenbeker, W. 309.
Strohmer, F. 354.
Talma, S. 346.
Tambor, J. 335.
Taylor, A E. 347.
Thorpe, J. F. 319. 332.
Tieman, F. 331.
Tortorici, R. O. 335. 325.
Treupel, G. 347.
Tschernik, G. 349.
Walbaum, H. 333.
Walker, C. 319.
Watson, T. L. 350.
Weibull, M. 352.
Wenzel, G. 329.
Whitaker, M. C. 351.
Whiteley, M. A. 318
Williams, R. 356.
Winchell, W. H. 350.
Windaus, A. 323.
Wolff, J. E. 351.
Zaloziecki, R. 358.

Patent-Anmeldungen.

Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

„Der neben der Klassenzahl angegebene Buchstabe bezeichnet die durch die neue Klasseneinteilung vom 1. Juni d. J. ab eingeführte Unterklasse, zu welcher die Anmeldung gehört."

Klasse: 28. Juli 1900.

12f. L. 13782. **Widerstandsfähige Auskleidung**, Verfahren, um Gefässe, Apparate u. dgl. mit einer säurefesten und gegen Hitze — zu versehen. F. W. Lefelmann, Aue i. W. 11/11. 99.

12i. G. 13956. **Kaliumdikarbonat**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. M. Goldschmidt, Charlottenburg. 10/11. 99.

12n. B. 26169. **Kupferoxydammoniaklösungen**, Verfahren zur Herstellung von — von hohem Kupfergehalt. Dr. Emil Bronnert, Niedermorschweiler i. E., Kreis Mülhausen, Dr. Max Fremery und Johann Urban, Oberbruch, Reg.-Bez. Aachen. 10/1. 1900.

12o. G. 13481. **Kaliumditartrat**, Verfahren zur Gewinnung von — aus Weinrückständen. Thaddée Gladysz, Montrédon b. Marseille. 31/5. 99.

12o. S. 12879. **Kondensationsprodukte**, Verfahren zur Darstellung von — aus p-Nitrosoverbindungen sekundärer und tertiärer aromatischer Amine und Methylenverbindungen; Zus. z. Pat. 109486. Dr. Franz Sachs, Berlin. 12/4. 99.

12o. Sch. 15284. **Phenylpropylalkohol**, Verfahren zur Gewinnung reinen — aus Gemischen mit Zimmtalkohol. Schimmel & Co., Leipzig. 25/10. 99.

12p. B. 25652. **Indigweiss**, Verfahren zur Darstellung einer einheitlichen luftbeständigen Verbindung von Formaldehyd mit —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 7/10. 99.

Klasse:

30h. Sch. 14798. **Nucleïne**, Verfahren zur Darstellung eisenhaltiger —. Basler Chemische Fabrik, Basel. 20/5. 99.

40a. S. 11529. **Schwefelerze**, Behandlung von —. James Swinburne, London. 17/6. 98.

26. Juli 1900.

4b. B. 25347. **Leuchtende Flammen**, Verfahren zur Erzeugung —. Dr. E. Beckmann, Leipzig. 16/8. 99.

4b. B. 26017. **Leuchtende Flammen**, Verfahren zur Erzeugung —; Zus. zur Anm. B. 25347. Dr. E. Beckmann, Leipzig. 9/12. 99.

12k. C. 7628. **Cyanide**, Verfahren zur Darstellung von — aus Carbiden. Dr. Adolph Frank, Charlottenburg u. Dr. Nikodem Caro, Berlin. 23/6. 98.

12k. R. 12217. **Cyanide**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Adolph Frank, Charlottenburg und Dr. Nikodem Caro, Berlin. 15/6. 98.

12o. E. 6600. **o-Nitrobenzaldehyd**, Verfahren zur Trennung des — von den Isomeren. Dr. Carl Erhart, Neuwied a. Rh. 9/9. 99.

12o. F. 11627. **o-Cyanzimmtsäure**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 24/4. 99.

22a. L. 10705. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — aus $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäure, Zus. z. Pat. 102160. Levinstein

Klasse:

Limited, Crumpsall Vale Chemical Works, Manchester. 12/9. 96.

22 b. C. 8800. **Rhodoläther**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 108419. Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. 31/1. 1900.

26 a. L. 13425. **Heizgas**, Erzeugung eines kohlenoxydarmen — aus Müll- und Abfallstoffen unter gleichzeitiger Herstellung von Cyanverbindungen. Victor Loos und G. Ottermann & Co., Wien. 21/7. 99.

53 l. E. 6746. **Fleischextrakt**, Verfahren zur Darstellung eines dem — ähnlichen Genussmittels aus Hefe mittels Aspergillus-Pilze. Dr. Georg Eichelbaum, Berlin. 15/12. 99.

53 l. S. 12710. **Kaseïnpräparat**, Verfahren zur Darstellung eines leicht verdaulichen —. Ludwig Sell, Pasing b. München. 1/8. 99.

53 l. W. 15920. **Eiweiss**, Verfahren zur Gewinnung von unverändertem — aus Pflanzensamen oder deren Abfällen. Heinrich Wülkan und Alois Schwarz, Mähr. Ostrau. 31/1. 1900.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 8.60.

Caseïn

mehrere Qualitäten besonders preiswerth.
D. Müller & Co., Hamburg.

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN NW.

Vor Kurzem erschien in unserem Verlage:

Ferd. Tiemann,

Ueber die drei Lemongrasölaldehyde des Herrn W. Stiehl.

50 Seiten in 8. — Preis **1 Mark.**

Geschichte und Systematik

der

Indigo-Synthesen

mit specieller Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur.

Von

Arnold Reissert.

27 Seiten gr. 8. — Preis 1 Mark.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. Nr. 5. 1. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Landolt, W. Ostwald u. K. Seubert, *Zweiter Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte.* Um womöglich eine Übereinstimmung in den bei praktisch-analytischen Rechnungen zu benutzenden Atomgewichten herbeizuführen, war vom Vorstande der Deutschen chemischen Gesellschaft Ende 1897 eine aus den Herren LANDOLT, OSTWALD und SEUBERT bestehende Kommission gewählt worden. Diese Kommission entschied sich (vgl. I. Bericht derselben: Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2761; C. 99. I. 1) für die Annahme von O = 16,00 als Basis u. veröffentlichte eine auf diese Zahl berechnete Tabelle der Atomgewichte. Im März 1899 versandte die Kommission, um einer internationalen Verständigung über die Atomgewichtsfrage die Bahn zu ebnen, ein Rundschreiben an die chemischen Gesellschaften u. ähnlichen Institutionen des In- und Auslandes, in welchem die B. einer internationalen Atomgewichtskommission angeregt wurde. Mit Ausnahme von Dänemark, Frankreich u. Norwegen, gingen daraufhin aus allen Ländern zustimmende Antworten ein, und es konnte sich nunmehr eine aus über 50 Mitgliedern bestehende internationale Kommission bilden. An letztere verschickte Ende 1899 die Atomgewichtskommission der Deutschen chemischen Gesellschaft ein zweites Rundschreiben, in welchem um eine Meinungsäußerung zu folgenden drei Fragen gebeten wurde:

I. Soll O = 16 künftig als Grundlage zur Berechnung der Atomgewichte festgesetzt werden?

II. Sollen die Atomgewichte mit so vielen Dezimalen angegeben werden, daß die letzte Ziffer auf weniger als eine halbe Einheit sicher ist, oder welches andere Verf. wird vorgeschlagen?

III. Ist es erwünscht, daß eine engere Kommission sich bildet, welche die fortlaufende Bearbeitung der jährlichen Atomgewichtstabelle und ihre Veröffentlichung übernimmt? Im Falle des Einverständnisses wird vorgeschlagen, daß jede Körperschaft ein Mitglied für diese engere Kommission ernennt.

Das Ergebnis der Umfrage war, daß sich — meist in ausführlich begründeten, im Original abgedruckten Antworten — 40 Mitglieder für O = 16, 7 Mitglieder (MALLET, BREDT, ERDMANN, F. FISCHER, VOLHARD, CL. WINKLER, J. WISLICENUS) für H = 1 und 2 Mitglieder (CANIZZARO und TH. W. FRESENIUS) für O = 16 u. H = 1 aussprachen.

Auf die Bedenken, welche besonders in Deutschland gegen die Wahl von O = 16 erhoben wurden, erwidern die Herren LANDOLT, OSTWALD u. SEUBERT etwa folgendes: Seit mehr als 50 Jahren haben die Chemiker zur Berechnung der Formeln u. Molekulargewichte, sowie der prozentischen Zus. organischer Verbb. die Atomgewichte H = 1, C = 12 und O = 16 verwertet, wobei die beiden letztgenannten Zahlen unbedenklich für die genauen Werte C = 11,97 und O = 15,96 gesetzt werden durften; seitdem aber das Verhältnis H : O = 1 : 15,88 erkannt wurde, und mithin das Atomgewicht des Kohlenstoffs 11,91 geworden ist, erscheint für die meisten Zwecke die Abrundung auf O = 16 und C = 12 nicht mehr zulässig, anderenfalls würde man z. B. die Molekulargewichte mit einem Fehler von 0,7—0,8% behaften.

Auch die Neuberechnung zahlloser physikalisch-chemischer Konstanten würde notwendig werden; so erniedrigt sich z. B. das Volum eines Grammmoleküls Sauerstoff von 22 390 ccm (O_2 = 32) auf 22 222 ccm (O_2 = 31,76), und der bisherige Wert der Gaskonstante R geht von 6233 in 6186 über (vergl. hierüber des weiteren: ALEX. NAUMANN, Chem.-Ztg. **22**. 347; C. **98**. II. 8). — Für die Rechnungen der analytischen Chemie und der Maßanalyse kommt in Betracht, daß bei Annahme von O = 16 die so häufig gebrauchten Atomgewichte der Elemente C, N, S, P, F, Na, Ca, Fe, Co, Mn, Mo und As ganze Zahlen darstellen — ein Vorteil, der bei allen Additionsrechnungen, z. B. der Ableitung von Molekulargewichten, recht ins Gewicht fällt. — Wenn auch die Verwendung einer auf H = 1 bezogenen Atomgewichtstabelle für den ersten Unterricht in der Chemie wohl nicht zu leugnende Vorzüge besitzt, so läßt sich zu Gunsten des neuen Systems doch als wesentlich ins Feld führen, daß bei einer etwa nötig werdenden Änderung der Relation H : O nur das Atomgewicht eines Elementes zu korrigieren wäre, und mithin die im Gebrauch befindlichen Atomgewichtstabellen im großen u. ganzen eine wertvolle Stabilität gewinnen würden.

In den Antworten auf Frage II. wurde von verschiedenen Seiten die Hinzufügung einer weiteren als der sicher ermittelten Dezimalen gefordert; die deutsche Kommission ist jedoch der Ansicht, daß — besonders für den speziellen Zweck ihrer Tabellen — die Anfügung unsicherer Stellen entbehrlich ist, um so mehr als eine Einigung über die wahrscheinliche Richtigkeit oder Unrichtigkeit derartiger Dezimalen kaum zu erhoffen ist. — Für die Einsetzung einer engeren Kommission zur fortlaufenden Bearbeitung der Atomgewichtstabelle sollen aus der internationalen Kommission drei Mitglieder gewählt werden.

In ihrer letzten Sitzung beschloß die Atomgewichtskommission der Deutschen chemischen Gesellschaft, die Meinung noch einer weiteren Anzahl von Fachgenossen, sowohl aus den Kreisen der Lehrer der Chemie wie der analytischen Praktiker Deutschlands einzuholen, u. sie bittet, möglichst kurz gefaßte Zuschriften in dieser Angelegenheit bis spätestens den 15. Novbr. d. J. an ihren Vorsitzenden, H. LANDOLT, einzusenden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1847—83. 9/7.) STELZNER.

J. Forchheimer, *Über die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Salz- und Säurelösungen.* Vf. untersucht, ob die von PERKIN ausgesprochene Ansicht zutreffe, daß die Salze ein den entsprechenden SS. analoges Verhalten in bezug auf die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene zeigen, u. zwar prüft er diese Frage an den Sulfaten, nachdem er in einem Vorvers. in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen für W. die der Stromeinheit entsprechende Drehung der Polarisationsebene D. = 100,08 gefunden hatte. Untersucht wurden wss. Lsgg. von $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, Li_2SO_4, $MgSO_4$, endlich H_2SO_4; die Resultate geben die folgenden Tabellen wieder, in denen *n* die Normalität, *sp* die spezifische Drehung, *m* die molekulare Drehung der betreffenden Lsgg. bedeutet:

Ammoniumsulfat			Lithiumsulfat			Natriumsulfat			Magnesiumsulfat		
n	*sp*	*m*	*n*	*sp*	*m*	*n*	*sp*	*m*	*n*	*sp*	*m*
3,75	0,679	4,98	2,60	0,392	2,38	0,97	0,378	2,985	2,73	0,305	2,03
2,964	0,675	4,95	1,96	0,459	2,80	0,48	0,375	2,955	1,86	0,313	2,02
1,978	0,663	4,87	1,708	0,433	2,64				0,934	0,306	2,04
0,876	0,675	4,95	1,320	0,435	2,67						
0,492	0,683	5,01	0,747	0,509	3,11						

Hiernach ist die molekulare Drehung bei Lsgg. von $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, $MgSO_4$

unabhängig von der Konzentration innerhalb der durch Beobachtungsfehler bedingten Grenzen, bei Li_2SO_4 dagegen steigt dieselbe mit zunehmender Verdünnung in unerwartet hohem Maße.

An die nun folgenden Versuche über Schwefelsäure schließen sich solche über Salzsäure und einige Halogene an. Da Vf. auch bei LiCl eine starke Zunahme der molekularen Drehung mit wachsender Verdünnung beobachtet, betrachtet er dieses Verhalten als charakteristisch für alle Li-Salze. Bemerkenswert ist, daß bei den Halogenverbb. des Kadmiums keine derartige Inkonstanz zu beobachten ist, trotz des höchst wahrscheinlich anormalen Molekularzustandes der Lagg. dieses Salzes. Die speziellen Beobachtungsdaten sind die folgenden:

Schwefelsäure			Salzsäure			Schwefelsäure			Salzsäure		
n	*sp*	*m*	*n*	*sp*	*m*	*n*	*sp*	*m*	*n*	*sp*	*m*
11,53	0,381	2,072	8,42	2,207	4,476	3,008	0,372	2,030	1,588	2,414	4,931
9,01	0,381	2,072	5,784	2,248	4,559	1,002	0,402	2,196	1,138	2,383	4,831
6,95	0,366	1,991	3,77	2,346	4,757				0,523	2,342	4,746
4,77	0,360	1,960	2,031	2,395	4,856						

Chlorlithium			Bromkadmium			Jodkadmium		
n	*sp*	*m*	*n*	*sp*	*m*	*n*	*sp*	*m*
10,35	1,908	4,506	2,774	1,336	20,18	1,924	2,159	43,86
7,17	2,004	4,732	1,997	1,329	20,07	0,951	2,102	42,70
5,57	2,019	4,767	0,973	1,321	19,95	0,447	2,094	42,54
2,98	2,210	4,983	0,514	1,335	20,170	0,211	2,086	42,37
1,06	2,071	4,892						

Die Beobachtungen an Salzsäure u. Schwefelsäure stimmen mit denen Perkin's im wesentlichen überein. (Z. physik. Ch. **34**. 20—30. 3/7.) Sommerfeldt.

Ernst Cohen, *Zur Thermodynamik der Normalelemente. I. Mitteilung.* Wenn man aus der elektromotorischen Kraft eines Elements und der Wärmetönung des stromliefernden Vorgangs den Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft berechnet, darf man, wie der Vf. hervorhebt, nicht andere Vorgänge als die wirklich im Element erfolgenden zur Berechnung der elektromotorischen Kraft verwenden. Man erhält falsche Resultate, wenn man der Berechnung beim Clarkelement die Wärmetönungen der Vorgänge:

$$Zn + HgSO_4 = ZnSO_4 + Hg$$

oder:

$$Zn + HgSO_4 + 7H_2O = ZnSO_4 \cdot 7H_2O + Hg$$

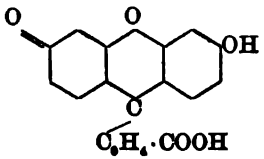
zu Grunde legt. Vielmehr muß berücksichtigt werden, daß jedes Molekül entstandenen Zinksulfats sich nicht mit reinem W. zu dem Heptahydrat verbindet, sondern dieses der gesättigten Lsg. des Heptahydrats entzieht. Wird auch die Wärmetönung dieses Vorgangs berücksichtigt, so ergiebt sich gute Übereinstimmung zwischen der Gesamtwärme, die auf kalorischem Wege erhalten wird, und derjenigen, die sich aus der elektromotorischen Kraft und ihrem Temperaturkoeffizienten berechnen läßt. (Z. physik. Ch. **34**. 62—68. 3/7. Amsterdam.) Bodländer.

Geoffrey Martin, *Über die Existenz von thermischen Zentren der Stabilität von*

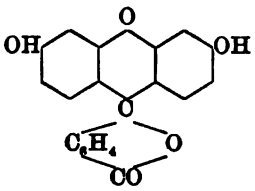
Verbindungen. Der Vf. nimmt an, daſs die Bildungswärme einer Verb. sich periodisch ändert, so daſs jede Verb. in einem gewissen Temperaturintervall exotherm, in einem höheren endotherm und in einem noch höheren wieder exotherm ist. Wenn man die VAN'T HOFF'sche Gleichung der Beziehungen zwischen Dissociationskonstante K, Temperatur T, Bildungswärme q und Gaskonstante R, $\frac{d \log K}{dT} = \frac{q}{RT^2}$, auf Grund der Annahme des Vf.'s diskutiert, gelangt man zu einer Reihe von Temperaturen, bei denen die Dissociation ein Minimum ist. Diese Temperaturen werden als thermische Zentren der Stabilität bezeichnet. Es sprechen einige Beobachtungen für die Existenz solcher Zentren. Siliciumhexachlorid zerfällt bei 890° völlig in Silicium und Siliciumtetrachlorid, wird aber, schnell auf 1000° erhitzt, nicht dissociiert. Hydrazinhydrat bildet als Dampf bei niedriger Temperatur Moleküle der Formel $N_2H_4 \cdot H_2O$ und ist bei 170° völlig dissociiert. Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt die DD. wieder zu. Ähnliche Erscheinungen zeigen Ozon, Selenwasserstoff, Cyan, Acetylen und Platinchlorid. Auch das Maximum der Leitfähigkeit von Phosphorsäure und unterphosphoriger S. bei 54 und 75° rechnet der Vf. hierher. (Chem. News **81**. 301—4. 29/6.) BODLÄNDER.

John Theodore Hewitt, *Über die Beziehungen zwischen der Konstitution und der Fluoreszenz einiger Substanzen.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1900**. I. 450.) Im Anschluſs an die von RICHARD MEYER (Z. physik. Ch. **24**. 468; C. **98**. I. 5) gegebene Theorie über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Fluoreszenz sucht sich der Vf. die Ursache der Fluoreszenz durch die Annahme plausibel zu machen, daſs die fluoreszierenden Stoffe in tautomeren Modifikationen auftreten, und daſs die eine Modifikation strahlende Energie aufnimmt, in eine Zwischenform übergeht und die Energie in Form von Strahlen anderer Wellenlänge abgiebt, wenn sie aus der Zwischenform in die zweite tautomere Modifikation übergeht. Die beiden tautomeren Formen unterscheiden sich in den vom Vf. angeführten Beispielen nur durch den Standpunkt des Beschauers. Der wesentliche Unterschied zwischen fluoreszierenden und nicht fluoreszierenden Stoffen scheint, wenn der Referent die Anschauungen des Vf.'s richtig verstanden hat, nur darin zu liegen, daſs es bei den nicht fluoreszierenden Stoffen dem Vf. nicht gelungen ist, eine Zwischenform zu konstruieren. Die Fluoreszenz des Fluoresceïns erklärt der Vf. durch die Behauptung, daſs ein Mol. der Konfiguration I. nur über II. in die Form III. übergehen kann:

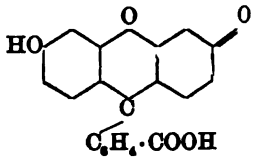
I.



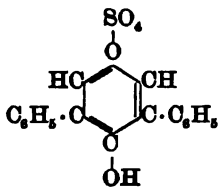
II.



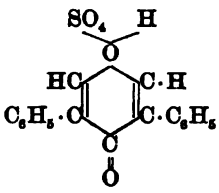
III.



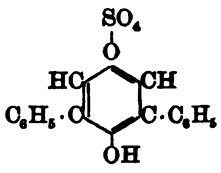
IV.



V.



VI.



Wenn Diphenylpyron nur in schwefelsaurer Lsg. Fluoreszenz zeigt, so liegt das daran, daſs nur für das schwefelsaure Salz die Zwischenform V. möglich ist, die entstehen muſs, damit die Konfiguration IV. in die Konfiguration VI. übergeht.

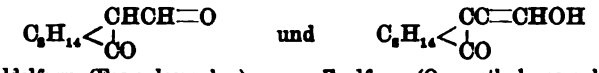
Es werden an der Hand der von RICHARD MEYER gegebenen Anordnung die Gruppen fluoreszierender Stoffe besprochen. Wo trotz der Möglichkeit einer Zwischenform die Fluoreszenz anscheinend fehlt, wird angenommen, daſs sie im unsichtbaren Teil des Spektrums liegt. Wo Fluoreszenz vorhanden ist, ohne daſs eine Zwischenform konstruiert werden kann, wird die Ursache in Verunreinigungen gesucht. (Z. physik. Ch. **34**. 1—19. East London Technical College. 3/7.) BODLÄNDER.

W. Stortenbeker, *Über die Löslichkeit von hydratierten Mischkrystallen.* III. Vf. hatte beobachtet (Z. physik. Ch. **22**. 60; C. **97**. I. 492), daſs monokline *Mischkrystalle von Cu- und Zn-Sulfat* beim Anwärmen oder Schütteln mit der Lsg., aus welcher sie sich gebildet hatten, trübe werden. Gleichzeitig steigt allmählich ihr Cu-Gehalt. Ähnliche (bereits von RETGERS beobachtete) Erscheinungen zeigen *Mischkrystalle von Cd- und Fe-Sulfat*, sowie solche von *Cu- und Mn-Sulfat*. Von beiden Mischungsreihen hat RETGERS behauptet, daſs sie eine Lücke besäſsen. Für (Cd, Fe)SO_4 bestätigt Vf. die Existenz einer Lücke, giebt für das Intervall derselben aber wesentlich andere Werte als RETGERS an; es sind nach Vf. nur Mischkrystalle von 100 bis 99,1 Mol.-% Cd ($^6/_7$-fach hydratisiert) und von 36—0 Mol.-% Cd (7-fach hydratisiert) möglich (wenigstens im stabilen Gebiet). Für (Cu, Mn)SO_4-Mischkrystalle findet Vf. eine sehr viel kleinere Lücke als RETGERS. Diese Verschiedenheit der Angaben ist nach Vf. dadurch bedingt, daſs die Mischkrystalle mittlerer Konzentration sich in mkr. kleinen Individuen ausbilden, die RETGERS übersehen hat. Vf. spricht die Vermutung aus, daſs auch in vielen anderen Fällen, z. B. bei (K, NH_4)H_2PO_4, in welchen die Mischungsreihe als unvollständig bezeichnet ist, die scheinbar fehlenden Mischkrystalle in Wahrheit vorhanden, aber krystallographisch schlecht ausgebildet sind.

Vf. diskutiert die Gestalt der Löslichkeitsisothermen für (Cu, Mn)SO_4-Mischkrystalle; für dieselben ist charakteristisch, daſs ihre beiden Äste sich in zwei Punkten schneiden. Bei dieser Mischungsreihe erlangen, entgegen der Theorie, Krystalle, die in ihrer ges. Lsg. fortwachsen, allmählich einen immer gröſseren Prozentgehalt an Cu. Zur Erklärung dieser Thatsache bezeichnet Vf. es als möglich, daſs die prozentige Zus. eines Mischkrystalls abhängig sei von der Gröſse und Ausbildungsform der einzelnen Krystallflächen. Vf. erblickt Beziehungen zwischen seinen Beobachtungen u. der Hypothese, daſs die Oberflächenspannung an der Grenze fest—flüssig die Krystalloberfläche zu einem Minimum zu machen strebe. Die sich daran schlieſsenden thermodynamischen Betrachtungen, in welchen ROOZEBOOM's das thermodynamische Potential anwendende graphische Darstellungsweise benutzt wird, können hier übergangen werden. (Z. physik. Ch. **34**. 108—23. 3/7. Haag.) SOMMERFELDT.

J. W. Brühl, *Über tautomere Umwandlungen in Lösungen.* Die Unters. des Vf.'s schlieſsen sich an seine früheren (Z. physik. Ch. **30**. 1; C. **99**. II. 956) betreffend die Tautomerie des α-mesityloxydoxalsauren Äthyls an; Vf. untersucht nach der früheren Methode jetzt drei Verbb., deren Stabilität bedeutend abweicht von der des obigen Enols, nämlich 1. *Oxymethylencampher*, 2. *Formylbromcampher*, 3. *Oxymethylenphenylessigester* (Formylphenylessigester).

1. Die optische Unters. gestattete eine Entscheidung zwischen den in betracht kommenden Formeln, nämlich:



Aldolform (Formylcampher) und Enolform (Oxymethylencampher).

Vf. bestätigt nämlich CLAISEN's Annahme, dafs der Körper ein Enol sei, Umwandlungsfähigkeit in die Aldolform wurde kaum andeutungsweise bemerkt.

2. Das bromierte Derivat dieser Verb. dagegen, der Formylbromcampher, ist in seiner Aldolform ebenso beständig, wie der Oxymethylencampher als Enol; was durch optische Prüfung bestätigt wird. Frühere chemische Unterss., ausgeführt vom Vf. und ASCHAN, hatten nämlich bereits zu dieser Annahme geführt.

3. Die Beobachtungsresultate betreffend den Oxymethylenphenylessigester waren bereits in einer vorläufigen Mitteilung publiziert (LIEBIG's Ann. **291**. 217; C. **99**. II. 745. 956). Vf. giebt jetzt die damals zu Grunde gelegten Versuchsdaten ausführlich an; aus denselben folgt, dafs in Medien von hoher „Medialenergie" (vgl. über diesen vom Vf. eingeführten Begriff dessen Abhandlung Z. physik. Ch. **30**. 1; C. **99**. II. 956) die Verb. als Enolform existiert (also z. B. in Chlf., Bzl. etc.). In energiereichen (alkoh.) Medien geht die Enolform, $C_6H_5\underset{\underset{CHOH}{\|}}{C}COOC_2H_5$, sehr rasch über in die Aldolform, $C_6H_5\underset{\underset{CH=O}{|}}{C}HCOOC_2H_5$. Diese Eigenschaften kommen indessen nur der flüssigen, α-Modifikation des Esters zu; es existiert nämlich noch eine krystallisierte β-Modifikation, von der Vf. unbestimmt läfst, ob sie ein Stereoisomeres oder ein Stellungsisomeres der α-Modifikation ist.

Die zahlreichen, genauen optischen Messungsresultate, aus denen Vf. obige Schlüsse zieht, können hier nur teilweise wiedergegeben werden:

Gelöste Substanz	Lösungsmittel	Prozentgehalt an gelöster Substanz	Dichte	Temperatur	Brechungsindizes für Na-Licht
Oxymethylencampher	Chloroform	32,012	1,3187	17,0°	1,47231
„	Methylalkohol	51,399	0,9293	16,7°	1,41806
Formylbromcampher	Chloroform	45,540	1,4421	20,9°	1,48345
„	Methylalkohol	45,946	0,9955	19,0°	1,39303
Phenylacetaldehyd	—	100	1,0316	18,0°	1,52732
α-Oxymethylenphenylessigester	—	100	1,1129	22,7°	1,53429
„	Chloroform	70,438	1,2059	19,6°	1,51671
„	Äthylalkohol	25,55	0,8803	19,8°	1,39928
β-Oxymethylenphenylessigester	„	25,59	0,8788	22,5°	1,39841
	Methylalkohol	30,076	0,8918	17,2°	1,38137

Gelöste Substanz	Lösungsmittel	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}=\mathfrak{R}$ $\mathfrak{R}_{Na}$	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}=\mathfrak{M}$ $\mathfrak{M}_{Na}$
Oxymethylencampher	Chloroform	0,2819	50,74
„	Methylalkohol	0,2850	51,30
Formylbromcampher	Chloroform	0,2202	57,03
„	Methylalkohol	0,2200	57,30
Phenylacetaldehyd	—	0,2982	35,78
α-Oxymethylenphenylessigester	—	0,2794	53,65
„	Chloroform	0,2805	53,86
„	Äthylalkohol	0,2717	52,17
β-Oxymethylenphenylessigester	„	0,2715	52,13
	Methylalkohol	0,2698	51,81

(Z. physik. Ch. **34**. 31—61. 3/7. Heidelberg.) SOMMERFELDT.

De Forcrand, *Versuch einer allgemeinen Theorie der Acidität.* Auf Grund der kürzlich vom Vf. aufgestellten Hypothesen über die Acidität der AA. etc. (S. 160) berechnet dieser die Acidität und Einflußkoeffizienten der verschiedenen Gruppen und daraus die Acidität der organischen SS. und anderen organischen und anorganischen Verbb. So berechnet er die Acidität der COOH-Gruppe zu 49,47 (Essigsäure) + 3,15 (CH_3-Gruppe) = +52,62, den Einflußkoeffizienten der CO-Gruppe zu 52,62 — 34,07 (OH-Gruppe) = +18,55, den des O zu 18,55 — 3,01 (C) = +15,54 und daraus die Acidität des H zu 34,07 — 15,54 = +18,43. Der Einfluß des Na und NaO ergiebt sich aus dem Wert −11,63 der Rk.:

$$NaOH\ (fest) + Na\ (fest) = Na_2O\ (fest) + H\ (Gas)$$

zu −[34,07 + 11,63] = −45,70 für Na und zu −45,70 + 15,54 = −30,16 für NaO. Den Einfluß von $^1/_2$ S berechnet Vf. zu +16,79, den von N zu +2,95 und den von P zu +30,39. Vf. zieht aus seinen Berechnungen den Schluß, daß, wenn auch die Theorie noch unvollkommen ist, bei den meisten organischen und anorganischen Verbb. doch eine bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen den berechneten und durch das Experiment gefundenen Werten vorhanden ist, die, in einer größeren Anzahl von Fällen beobachtet, keine zufällige sein könne. Anormale Werte geben die Ameisensäure, Oxalsäure, der Cyanwasserstoff und die Wasserstoffsäuren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 36—40. [2/7.*].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

W. Markownikoff, *Über die quaternären Paraffine* (II., vorläufige Mitteilung.). Das nächste Homologe des (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1445; C. **99**. II. 180) beschriebenen Trimethyläthylmethans, das *Trimethylpropylmethan*, $(CH_3)_3C \cdot C_3H_7$, läßt sich, allerdings nur mit einer Ausbeute von 19 g, synthetisieren, indem man 243 g *tertiäres* Butyljodid zu 100 g gut gekühltem Zinkpropyl zutropft, nach 24 Stdn. mit Eis zers., die ausgeschiedene Ölschicht, behufs Zerstörung des unverbrauchten Jodids und der entstandenen Polybutylene, erst unter Abkühlung, dann bei gewöhnlicher Temperatur mit Salpeterschwefelsäure behandelt und schließlich fraktioniert. Kp_{742}. 78°; D_0^0. 0,691; D_{20}. 0,6743; konz. Salpetersäure greift den KW-Stoff nicht an; 27-stündiges Erhitzen mit einer S. der D. 1,235 auf 110—115° führt ihn dagegen in das *Nitroisoheptan*, $(CH_3)_3C \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, über. Kp_{40}. 89—90°; zers. sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck; D_0^0. 0,952; D_{20}^{20}. 0,9401; zeigt eine lichtblaue Pseudonitrolrk; die K- und Na-Verb. zers. sich teilweise beim Lösen in W. — Behandelt man die Nitroverb. mit einem großen Überschuß kons. Kalis, verd. dann mit W., tropft in eine salzsaure Lsg. von $SnCl_2$ ein und destilliert mit Dampf, so geht das *Äthylbutylpinakolin*, $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot C_2H_5$, über, welches WISCHNEGRADSKY (LIEBIG's Ann. **178**. 104) aus Zinkäthyl und Trimethylacetylchlorid synthetisiert hat. Kp. 125,5—126°; D_0^0. 0,8306; D_0^{21}. 0,8121; verbindet sich ebensowenig wie andere Pinakoline mit Na-Bisulfit. — Semicarbazon. Nadeln aus A.; schm., rasch erhitzt, bei 173—174° unter Zers. — Durch Reduktion der Nitroverb. ließ sich das zugehörige *Isoheptylamin*, $(CH_3)_3C \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH_2$, gewinnen, dessen Chloraurat in Nadeln krystallisiert. — Die B. einer Nitroverb. der angegebenen und durch die Umwandlung in das Pinakolin bewiesenen Konstitution ist ein neuer Beweis, daß in KW-Stoffen immer dasjenige H-Atom am leichtesten ersetzt wird, welches am meisten unter dem Einfluß anderer Kohlenstoffaffinitäten steht. — Die *Abscheidung des Trimethylpropylmethans aus kaukasischer Naphta* gelang, als die Fraktion vom Kp. 78—80° durch Ausfrieren mittels fl. Luft vom Hexanaphten annähernd befreit, dann behufs Entfernung tertiärer KW-stoffe mit rauchender Schwefelsäure behandelt und über Na

destilliert wurde. Das bei 77—80° Übergehende wurde dreimal bei 110—115° mit Salpetersäure der D. 1,15 nitriert, der Rest mit Salpetersäure der D. 1,4 gekocht u. über Na destilliert. Der nunmehr bei 78,5—79° sd. KW-stoff erwies sich in allen Eigenschaften mit dem neuen Isoheptan identisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1905—8. 9/7. [21/6.].) STELZNER.

Paul Sabatier und **J. B. Senderens**, *Hydrogenation des Acetylens und Äthylens in Gegenwart von fein verteiltem Platin.* Das vorzugsweise zu den Verss. verwendete Platinschwarz wurde durch Reduktion einer salzsauren Platinchloridlsg. mittels Zn und Trocknen des gut ausgewaschenen Prod. bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt und stets nur für einen Vers. benutzt. — Hydrogenation des Acetylens: Wird Acetylen, gemischt mit einem grofsen Überschufs an H, über Platinschwarz geleitet, so tritt bereits bei gewöhnlicher Temperatur Rk. ein, indem sich der der Eintrittstelle des Gasgemisches zunächst liegende Teil des Platinschwarzes erhitzt und unbegrenzt lange die Verb. beider Gase zu Äthan herbeiführt, ohne dafs irgend eine Nebenrk. eintritt. Sind in dem Gasgemisch auf 1 Teil Acetylen weniger als 2 Teile H vorhanden, so entsteht neben Äthan etwas Äthylen, und ein Teil des Acetylens entzieht sich der Rk., dagegen tritt die B. flüssiger Kondensationsprodd. und die Abscheidung von Kohlenstoff nicht ein. Überwiegt in dem Gasgemisch das Acetylen, so wird Äthylen das Hauptprod. der Rk., daneben wird, auch bei grofsem Überschufs an Acetylen, stets etwas Äthan gebildet, während höhere KW-stoffe nicht entstehen. — Oberhalb 180° verläuft die Rk. in analoger Weise, wie in Ggw. von Ni bei gewöhnlicher Temperatur. Es entstehen beträchtliche Mengen von höheren Methan- und Äthylen-KW-stoffen, die sich zum Teil in der Röhre kondensieren. Mit zunehmendem Gehalt des Gasgemisches an Acetylen tritt, wie beim Ni, in steigendem Mafse unter Glüherscheinungen Abscheidung von Kohlenstoff und B. von aromatischen KW-stoffen ein.

Hydrogenation des Äthylens: Mit einem Gemisch aus Äthylen und überschüssigem H reagiert das Platinschwarz bei gewöhnlicher Temperatur anfangs genau so, wie mit dem Acetylen-H-Gemisch, doch ist die Aktivität der Kontaktsubstanz temporär begrenzt, indem sich das Pt mit einer dünnen Schicht von Kohlenstoff bedeckt. Bei 100—120° beginnt die Rk. von neuem, doch verläuft sie erst oberhalb 180° in befriedigender Weise. — Platinschwamm bewirkt in der Kälte weder die Hydrogenation des Äthylens, noch die des Acetylens, wohl aber oberhalb 180°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 40—42. [2/7.*].) DÜSTERBEHN.

Chavastelon, *Über die Art und Weise der Entstehung der Verbindungen $C_2H_2(Cu_2Cl_2)_2KCl$ und $C_2H_2[(Cu_2Cl_2)_2KCl]_2$.* Die Aufeinanderfolge der bei der Einw. des Acetylens auf eine saure Kupferchlorür-Chlorkaliumlsg. (S. 168) beobachteten Erscheinungen drückt Vf. durch folgende Gleichungen aus:

$$C_2H_2 + Cu_2Cl_2 = C_2H_2 \cdot Cu_2Cl_2,$$
$$C_2H_2 \cdot Cu_2Cl_2 + Cu_2Cl_2 + KCl = C_2H_2(Cu_2Cl_2)_2KCl,$$
$$C_2H_2(Cu_2Cl_2)_2KCl + 2\,Cu_2Cl_2 + KCl = C_2H_2[(Cu_2Cl_2)_2KCl]_2,$$
$$C_2H_2[(Cu_2Cl_2)_2KCl]_2 + C_2H_2 = 2[C_2H_2(Cu_2Cl_2)_2KCl].$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 48—50. [2/7.*].) DÜSTERBEHN.

H. J. H. Fenton, *Der Abbau des Glykolaldehyds.* Da Glykolaldehyd jetzt in reinem Zustand erhältlich ist (J. Chem. Soc. London **67**. 774) werden seine Beziehungen und Eigenschaften jetzt näher untersucht. Vf. zeigt, dafs man nach der WOHL'schen Rk. aus Glykolaldehyd leicht Formaldehyd erhalten kann. Glykolaldoxim wird aus dem Aldehyd u. Hydroxylamin in alkoh. Lsg. als Sirup erhalten, konnte aber nicht gereinigt werden. Wird dieser Sirup mit Essigsäureanhydrid und

Natriumacetat gemischt, so tritt heftige Rk. ein, und es entsteht das Acetylderivat des Glykolnitrils vom Kp. 177°. Letzteres ist identisch mit dem von HENRY aus Formaldehyd und Cyanwasserstoff erhaltenen. Läfst man das Acetylderivat auf die berechnete Menge von ammoniakalischer Silberoxydlsg. einwirken, so scheidet sich Silbercyanid · krystallinisch aus. Das übrige Prod. liefert mit verd. Schwefelsäure grofse Mengen Formaldehyd. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 148. 29/6.) POSNER.

Wl. Gulewitsch, *Über die Einwirkung von Ammoniumcyanid auf Aceton.* Das LUBAWIN'sche Verf. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **13**. 504; **14**. 281) zur Darst. von Aminosäuren aus Aldehyden u. Ammoniumcyanid ist auch auf Ketone übertragbar. So erhält man etwa 70% der Theorie an *α-Aminoisobuttersäure*, $(CH_3)_2C(NH_2)\cdot COOH$, (Grofse, anscheinend monokline Tafeln aus W., die beim Erhitzen sublimieren, ohne zu schm.), wenn man eine Mischung von 2 Teilen gelbem Blutlaugensalz, 3 Teilen Salmiak und 10 Teilen W. destilliert, die gewonnene 2,2—3,1%ige Lsg. von Cyanammonium mit der äquimolekularen Menge Aceton 16—20 Stdn. stehen läfst, dann mit dem gleichen Vol. Salzsäure der D. 1,19 versetzt, 4 Stdn. kocht, eindampft, vom Salmiak abfiltriert, denselben mit A. + Ä. (4:1) auswäscht, das Filtrat verdunstet, den Rückstand mit $Pb(OH)_2$ kocht und dann aus dem Pb-Salz das Kupfersalz der *α*-Aminoisobuttersäure, $(C_4H_8O_2N)_2Cu$, (veilchenblaue, in k. W. wl. Blätter) bereitet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1900—1. 9/7. [16/6.] Med.-chem. Lab. d. Univ. Charkow.) STELZNER.

J. N. Collie und **B. D. Steele**, *Über Dimethyldiacetylaceton, Tetramethylpyron und Orcinderivate des Diacetylacetons.* Es ist gefunden worden (COLLIE, J. Chem. Soc. London **75**. 710; C. **99**. II. 370), dafs Dimethylpyron fähig ist, als basische Substanz zu reagieren und mit SS. Salze zu bilden. Diese Arbeit wird jetzt näher ausgeführt. Das Natriumsalz des Dimethylpyrons reagiert mit Jodmethyl unter B. von *Dimethyldiacetylaceton* vom F. 87°:

$$C_7H_8O_2Na_2 + 2CH_3J = C_7H_8O_2(CH_3)_2 + 2NaJ.$$

Beim Erwärmen mit Salzsäure verliert diese Verb. W. u. liefert *Tetramethylpyron*:

$$C_7H_8O_2(CH_3)_2 = C_7H_6O_2(CH_3)_2 + H_2O.$$

Tetramethylpyron hat den F. 92°. Aus W. krystallisiert es als Monohydrat vom F. 63—64°. Es bildet ein Chlorhydrat und ein Chloroplatinat, aber scheint weniger basisch zu sein als Dimethylpyron. Aus den Rückständen nach der Abscheidung des Dimethyldiacetylacetons wurden noch zwei andere Substanzen isoliert: *Trimethylpyron*, $C_8H_{10}O_2$, vom F. 78°, und ein *Derivat des Orcins*, $C_9H_{12}O_2$, vom F. 150°, vielleicht *Trimethyl-1:2:4-dihydroxy-3:5-benzol.* Dieses Orcinderivat ähnelt dem Mesorcin sehr stark, doch ist es unerklärlich, wie Mesorcin (1:3:5-Trimethyl-2:4-dihydroxybenzol) aus Dimethyldiacetylaceton entstehen könnte. Ein zweites *Orcinderivat*, $C_9H_{12}O_2$, wurde erhalten beim Behandeln des Rohprod. der Einw. von Jodmethyl auf Dinatriumdiacetylaceton mit Salzsäure. F. 105°. Gleicht in seinen Rkk. dem Körper vom F. 150°. Dimethylpyron vereinigt sich mit Natriumäthylat zu einer *Verbindung*, $C_7H_8O_2NaOC_2H_5$, die beim Behandeln mit SS. *Äthyldiacetylaceton*, $C_7H_8O_2C_2H_5$, liefert. Letzteres ist sehr unbeständig und zers. sich beim Erhitzen mit Säuren leicht in Alkohol und Dimethylpyron. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 146. 29/6.) POSNER.

A. Béhal, *Über die gemischten Anhydride der Ameisensäure.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. **99**. II. 181.) Um die Zus. des Reaktionsprod. aus Ameisensäure und Essigsäureanhydrid genau feststellen zu können, bestimmte Vf. zunächst die Gesamtmenge an Ameisensäure nach dem Verf. von CAUSSE mittels Jodsäure und Natriumbisulfit:

$$2JO_3H + 5HCOOH = 5CO_2 + 6H_2O + 2J,$$

sodann auf alkalimetrischem Wege durch Barytw. die Gesamtacidität und schliefslich durch Zers. des gemischten Anhydrids mittels Chinolin und Auffangen des gebildeten CO den Gehalt an gemischtem Anhydrid:

$$H \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 = CO + CH_3 \cdot COOH.$$

Angenommen, dafs die Zers. des gemischten Anhydrids durch Chinolin quantitativ erfolgt, so ergiebt sich, dafs die B. von gemischtem Anhydrid mit der Menge des verwendeten Essigsäureanhydrids wächst, bis auf 1 Mol. Ameisensäure 1 Mol. Essigsäureanhydrid vorhanden ist. Die Ausbeute an gemischtem Anhydrid betrug dann 68,9% und wurde durch einen grofsen Überschufs von Essigsäureanhydrid nicht gesteigert. Bei der Dest. des Reaktionsprod. aus gleichen Mol. Ameisensäure und Essigsäureanhydrid unter 18 mm Druck fanden sich in der zwischen 31 und 32° übergehenden Fraktion 39,5—40,7% (das Maximum) gemischten Anhydrids. Durch Ausschütteln mit PAe. wurde der Gehalt auf 69,4 und durch eine zweite fraktionierte Dest. auf 89% erhöht.

Einw. des gemischten Anhydrids auf einwertige AA.: Zur Darst. der Ameisensäureester mischte Vf. gleiche Mol. Ameisensäure und Essigsäureanhydrid in einem durch Eis gekühlten Kolben, liefs das Gemisch sich langsam auf gewöhnliche Temperatur erwärmen und erhitzte es schliefslich bis auf 50°. Auf 1 Mol. A. wurde eine 1,1 Mol. Ameisensäureessigsäureanhydrid entsprechende Menge der Reaktionsm. verwendet. Der A. wurde in kleinen Portionen unter Vermeidung einer Temperatursteigerung über 50° zu dem gemischten Anhydrid hinzugesetzt, die M. sodann eine gewisse Zeit auf 50° erwärmt und wie üblich weiter verarbeitet. — *Ameisensäurecaprylester*, $C_6H_{13} \cdot CH(OCOH) \cdot CH_3$, riecht gurkenähnlich, Kp. 186—187°, D°. 0,8852. — *Ameisensäureheptylester*, $C_6H_{13} \cdot CH_2 \cdot OCOH$, Kp. 177°, D. 0,893. — *Ameisensäureallylester*, $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot OCOH$, riecht angenehm ätherartig, Kp. gegen 87°. — *Ameisensäurelinalylester*, $C_{11}H_{18}O_2$. Durch die Einw. des gemischten Anhydrids wird gleichzeitig eine gewisse Menge Linalol in Geraniol umgewandelt, so dafs ein Gemisch von Ameisensäurelinalyl- und -geranylester, Kp_{20}. 125—127°, D°. 0,9672, entsteht. — *Ameisensäurebenzylester*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OCOH$, riecht angenehm fruchtartig, Kp_{747}. 202 bis 203°, D^{22}. 1,081. — *Ameisensäure-d-bornylester*, $C_{11}H_{18}O_2$, Kp_{21}. 106—108°, D°. 1,027, D^{22}. 1,009, $[\alpha]_D = +48{,}45°$. — *Ameisensäure-l-bornylester*, $C_{11}H_{18}O_2$, Kp_{21}. 106—108°, D°. 1,026, D^{22}. 1,009, $[\alpha]_D = -48{,}56°$. — *Ameisensäureterpinylester*, $C_{11}H_{18}O_2$, Kp_{20}. 127—128°, D°. 0,9945. — *Ameisensäurementhylester*, $C_{11}H_{20}O_2$, Kp. 219°, D°. 0,9499, D^{15}. 0,9396, $[\alpha]_D = -80{,}17°$. — *Ameisensäurecinnamylester*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot OCOH$, Kp_{22}. 138—139°, D°. 1,086. — *Ameisensäurecaryophyllenylester*, $C_{16}H_{26}O_2$, Kp_{20}. 165—167°, D°. 1,0266. — *Ameisensäuresantalylester*, $C_{16}H_{26}O_2$, Kp_{27}. 175—178°, D°. 1,0180.

Ameisensäureester der Glykole: Die Monoameisensäureester, aus gleichen Mol. gemischtem Anhydrid und Glykol, sind sehr schwer rein zu erhalten, weil ihr Kp. häufig mit dem des Glykols fast zusammenfällt. Die Diameisensäureester, aus Glykol und überschüssigem gemischten Anhydrid, enthalten stets geringe Mengen der korrespondierenden Essigsäureester und sind von diesen schwer zu befreien. — *Diameisensäureester des Glykols*, $HOC \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot COH$, Kp_{25}. 88—89°, D°. 1,193. — *Monoameisensäureester des Pinakons*, $(CH_3)_2C(OCOH) \cdot C(OH)(CH_3)_2$, Kp_{20}. gegen 90°. — *Diameisensäureester des Phenylglykols*, $C_6H_5 \cdot CH(OCOH) \cdot CH_2 \cdot OCOH$, ölige Fl. von angenehmem Geruch, Kp_{25}. 164—165°, D°. 1,2091. — *Diameisensäureester des Terpins*, $C_{12}H_{20}O_4$, etwas zähflüssige Fl. von orangeähnlichem Geruch, Kp_{40}. 176 bis 177°, D^{27}. 1,067.

Ameisensäureester des Glycerins: Der Mono-, Di- und Triameisensäureester des Glycerins liefs sich nicht rein erhalten. Es entstand bei der Einw. von

überschüssigem gemischten Anhydrid der *Essigsäurediameisensäureester des Glycerins*, $C_7H_{10}O_6$, Kp_{17}. 157°, D^0. 1,249.

Einw. auf die Phenole: Die Einw. des gemischten Anhydrids ist in der Kälte gleich Null; in der Hitze entstehen nicht die Ameisensäure-, sondern die Essigsäureester. — *Guajacylacetat*, $C_6H_4(OCH_3)(O\cdot COCH_3)$, Kp_{16}. 143°, D^0. 1,156, giebt mit $FeCl_3$ keine Farbenrk.

Einw. auf NH_3 und die einfachen und komplexen Amine: Das NH_3, die acyklischen und cyklischen Amine, das Phenylhydrazin und der Harnstoff reagieren mit dem gemischten Anhydrid unter B. der Ameisensäureamide. NH_3 bildet Formamid, Anilin Formanilid, Monomethylanilin das *Methylformanilid*, $C_6H_5\cdot N(CH_3)(COH)$, F. 8°, Kp_{16}. 142°, D^0. 1,107, ll. in A. — Durch Einw. von o-Amidophenol entsteht das *o-Formamidophenol*, $OH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot COH$, Krystalle aus sd. W., F. 125°, wl. in sd. Bzl., ll. in A. — p-Äthoxyanilin bildet *p-Äthoxyformanilid*, $C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot COH$, Krystalle aus sd. W., F. 68,5°, l. in A. — o-Phenylendiamin liefert weder das Mono-, noch das Diamid der Ameisensäure, sondern das *Methenylphenylamidin*, $C_6H_4{<}^{N}_{NH}{>}CH$, F. 167°, Phenylhydrazin liefert das Formylphenylhydrazin, F. 145°, Harnstoff lediglich den Monoformylharnstoff.

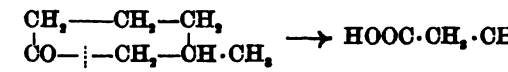
Die anderen gemischten Anhydride der Ameisensäure, das Ameisensäure-Propionsäure-, -Buttersäure- und -Isovaleriansäureanhydrid, lassen sich nicht in reinem Zustand isolieren, doch ist ihre Existenz dadurch bewiesen, daſs sie, wie das Ameisensäure-Essigsäureanhydrid, durch tertiäre Basen unter CO-Abspaltung zers. werden und mit AA. und Aminen Ameisensäurederivate liefern. (Ann. Chim. Phys. [7] **20**. 411—32. Juli.) DÜSTERBEHN.

J. Freundlich u. **O. Rosauer**, *Über die Reduktion der Ölsäure zu Stearinsäure mittels nascierenden Wasserstoffs*. Vff. haben gefunden, daſs das in der Chem.-Ztg. **23**. 822 beschriebene Verf. von TISSIER zur Umwandlung der Ölsäure in Stearinsäure in der vom Vf. beschriebenen Weise nicht oder nur in ganz untergeordnetem Maſse stattfindet. Die autoklavierte Fettmasse enthielt 10,52% Zinkseife entgegen der Behauptung, daſs solche nicht gebildet werde. (Chem.-Ztg. **24**. 566—67. 4/7.) WOY.

G. Ortoleva, *Einwirkung von Jod auf die Malonsäure in Pyridinlösung*. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 509—14. — C. **1900**. I. 1013.) ROTH.

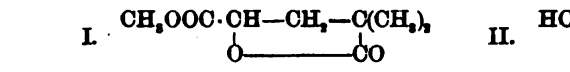
W. Markownikoff, *Über die Oxydation der cyklischen Verbindungen und die α-Methyladipinsäure*. Während die normalen Polymethylene durch Salpetersäure regelmäſsig zu zweibasischen SS. vom gleichen Kohlenstoffgehalt aufgespalten werden, ist der Verlauf der Rk. bei substituierten cyklischen KW-stoffen und Ketonen nicht so einfach. Aus dem *Methylpentamethylen* z. B. entsteht neben *Glutarsäure* auch *Bernsteinsäure* in reichlicher Menge; die Oxydation greift hier also in erster Linie bei dem tertiären Kohlenstoffatom ein. Dagegen erhielt KIPPING aus dem *α-α'*-Dimethylhexanon nicht Glutarsäure, sondern Dioxymethylglutarsäure. — Bei Oxydationen mittels $KMnO_4$ gewannen SEMMLER aus dem *Pulegon*, MANASSE und RUPE aus *Menthon* β-Methyladipinsäure. Wie der Vf. fand, erreicht die Ausbeute an dieser S. noch nicht 50%, da sich nebenher *Pyroweinsäure* u. andere SS. bilden. — Bei Verwendung von Salpetersäure als Oxydationsmittel entsteht aus dem *β-Methylcyklohexanon* dagegen leicht u. glatt *α-Methyladipinsäure*; F. 52—53°. — Äthylester. Kp_{40}. 160°; Kp_{760}. 252—253° unter teilweiser Zers.; linksdrehend. — Diese S. ist wahrscheinlich identisch mit der von BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 862; C. **1900**. I. 1022) erwähnten und der von WALLACH (LIEBIG's Ann. **289**. 345; Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3339; C. **96**. I. 492; **1900**. I. 194) aus dem gleichen Keton mittels $KMnO_4$ gewonnenen, aber für die β-Verb. gehaltenen S. — Da bei den cyklischen Ketonen

immer die C-Atome neben der Carbonylgruppe den Angriffspunkt bilden, so ist in letzterem Fall die Oxydation wie folgt verlaufen:



Bei der trockenen Dest. ihres Ca-Salzes liefert die α-Methyladipinsäure ein bei 141—142° sd. Keton. — Die Einw. der Salpetersäure auf das *Pulegon* verläuft, anscheinend wegen der doppelten Bindung im Molekül desselben, nicht so einfach; das Auftreten reichlicher Mengen von Oxalsäure läßt wenigstens auf eine Zerstörung des Ketons schließen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1908—10. 9/7. [22/6.].) STELZNER

M. Conrad, *Über eine neue Synthese der α,α-Dimethylglutakonsäure.* Nach FITTIG lassen sich die Parakonsäuren (in Form ihrer Ester) durch kurzes Erwärmen mit Na oder Na-Athylat in die isomeren β,γ-ungesättigten SS. umwandeln und nach FICHTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2367; **31**. 1998; **33**. 1455; C. **96**. II. 1021; **98**. II. 757; **1900**. II. 37) sind analog die δ-Lakton-γ-carbonsäuren (als Ester) in die isomeren γ,δ-ungesättigten SS. überführbar. Wie der Vf. nun gefunden hat, kann man auf gleichem Wege auch solche γ-Laktonsäuren, bei welchen die eine Carboxylgruppe sich zum Hydroxyl in α-Stellung befindet und die H-Atome in der α-Stellung durch organische Reste substituiert sind, umlagern. — Als der *Methylester des Laktons der γ-Oxy-α,α-dimethylglutarsäure* (I.), welcher sich bei der Einw. gasförmiger Salzsäure auf die methylalkoh. Lsg. der Laktonsäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 137; C. **99**. I. 473) bildet und aus Bzl. oder Methylalkohol in Prismen vom F. 68° krystallisiert, mit Na in Amylalkohol 2—3 Stdn. bis nahe zum Sieden erhitzt u. das gewonnene Na-Salz des sauren Methylesters der Dimethylglutakonsäure nach Zusatz von W. durch weiteres Erwärmen der Fl. verseift wurde, entstand die *Dimethylglutakonsäure* (II.). Diese S., welche HENRICH (Monatshefte f. Chemie **20**.



539; C. **99**. II. 701) vor kurzem durch direkte Methylierung der Glutakonsäure dargestellt hat, schied sich beim Eindunsten der Fl. als krystallinische M. ab; das mehrfach umkrystallisierte, in h. W.. Essigester, Bzl. und Weingeist ll. Prod. schm. glatt bei 150°. Von dem sehr ähnlichen Lakton der γ-Oxy-α,α-dimethylglutarsäure, das bei der Rk. hätte zurückgebildet werden können, unterscheidet sich die S. durch die Zus. ihres Ag-Salzes, $C_7H_8O_4Ag_2$, sowie durch ihre Unbeständigkeit gegen $KMnO_4$ in wss. Lsg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1920—22. 9/7. [23/6.] Chem. Lab. d. forstl. Hochschule Aschaffenburg.) STELZNER.

A. Haller u. **G. Blanc**, *Synthese des α-α-Dimethyl-β-cyantricarballylsäureesters u. der α-α-Dimethyltricarballylsäure.* Zur Darst. des *α-α-Dimethyl-β-cyantricarballylsäureäthylesters*, $(CH_3)_2C(COOC_2H_5)\cdot C(CN)(COOC_2H_5)\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, erhitzt man je 1 Mol. Cyanbernsteinsäureester und Natriumalkoholat in Ggw. von absolutem A. mit 1 Mol. α-Bromisobuttersäureester am Rückflußkühler bis zum Eintritt der neutralen Rk. Farblose, etwas dickliche Fl., riecht schwach lauchartig, Kp_{21}. 205—206°. Wird diese Verb. mit dem dreifachen Gewicht 10%ig. HCl 30 Stdn. lang gekocht, so entsteht die freie *α-α-Dimethyltricarballylsäure*, $(CH_3)_2C(COOH)\cdot CH(COOH)\cdot CH_2\cdot COOH$, kleine Krystalle, F. 155°, sll. in W., A. u. Ä., wl. in Chlf., giebt mit sd. Kupferacetatlsg. einen hellblauen, beim Erkalten wieder in Lsg. gehenden Nd. und das *α-α-Dimethyltricarballylsäureimid*, $(CH_3)_2\overline{C\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH}\cdot CH_2\cdot COOH$, schöne, durchsichtige Prismen, F. 182—183°, wl. in k., ll. in h. W. Beide Körper werden

durch fraktionierte Krystallisation aus W. getrennt. Durch Verseifung mit wss. Kalilauge liefert das Imid eine sehr reine α-α-Dimethyltricarballylsäure vom F. 157 bis 158°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 19—21. [2/7.*].) DÜSTERBEHN.

W. Dieckmann, *Über das Verhalten von Phenylisocyanat gegen Acetessigester.* Nach den Unterss. von H. GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 253; C. **90**. I. 579) galt das Phenyl-*i*-cyanat als spezifisches Reagens auf Hydroxylgruppen, bezw. bei desmotropisomeren Verbb. auf das Vorliegen von Enolformen, bis MICHAEL (J. pr. Chem. **35**. 451; **60**. 316; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1794; C. **87**. 715; **99**. II. 1097; **96**. II. 344) zeigte, daſs die Na-Verbb. des Acetessigesters, Malonesters u. a. m. mit dem Phenylisocyanat unter Kohlenstoffbindung zum Acetylmalonanilidsäureester, Methenyltricarbonanilidsäureester u. dergl. zusammentreten. — Der Vf. hat nun gefunden, daſs auch der freie *Acetessigester*, und zwar in gleicher Weise im Vakuum und unter gewöhnlichem Druck destillierter, wie auch mit Piperidin behandelter Ester, bei mehrtägigem Stehen mit Phenylisocyanat im zugeschm. Rohr unter B. von *Acetylmalonanilidsäureäthylester*, $CH_3CO \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, reagiert. Glasglänzende Prismen oder dicke Tafeln aus A.; F. 57—58°; sll. in Ä., Bzl., Chlf., Lg., h. A.; kl. in W.; ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf; zers. sich beim Destillieren; in Ätzalkalien und Soda unverändert l.; $FeCl_3$ färbt die Lagg. braunrot; Kupferacetat fällt ein grünliches, swl. Salz; Ätzalkalien spalten in Essigsäure und *Malonanilidsäure*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$, die bei 132° unter Abspaltung von CO_2 und B. von Acetanilid schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2002—5. 9/7. [19/6.] Chem. Inst. d. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

L. Bouveault, *Methode zur Synthese der höheren Homologen des Acetessigesters und des Acetylacetons.* Die Einw. von Acetylchlorid auf die Na-Verb. des Acetessigesters führt nach CLAISEN, MICHAEL, ILEF u. a. zur B. von zwei isomeren Verbb. $CH_3 \cdot CO \cdot CH(COCH_3) \cdot COOC_2H_5$ und $CH_3C(O \cdot COCH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$, von denen die erstere in Ätzalkalien l., die zweite unl. ist. Vf. ersetzte bei dieser Rk. das Acetylchlorid durch das Isobutyrylchlorid und erhielt so in guter Ausbeute ein Gemisch der beiden Isomeren, $CH_3 \cdot CO \cdot CH[CO \cdot CH(CH_3)_2] \cdot COOC_2H_5$ und $CH_3 \cdot C[O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2] : CH \cdot COOC_2H_5$, als farbloses Öl, Kp_{10}. 108°. Getrennt wurden die beiden Isomeren durch Barytwasser, welches die erstere Verb., wenn auch nicht quantitativ, so doch ohne Zers. löst. Die im Barytwasser unl. *Verbindung*, $CH_3 \cdot C[O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2] : CH \cdot COOC_2H_5$, stellt nach dem Waschen mit konz. Ätzalkalilauge eine farblose Fl. von eigenartigem Geruch, Kp_{15}. 117°, dar.

Die in Barytwasser l. Verb., $CH_3 \cdot CO \cdot CH[CO \cdot CH(CH_3)_2] \cdot COOC_2H_5$, ist der *Isobutyrylacetessigester*, farblose Fl., Kp_{15}. 114°, wird durch Erhitzen mit verd. HCl (1 + 1) im Rohr auf 140—150° in Essigsäure, *Methylisopropylketon*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$, CO_2 und A., durch Erhitzen mit W. allein in *Isobutyrylacetон*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2CO \cdot CH(CH_3)_2$, CO_2 und A. und durch Erhitzen mit der äquimolekularen Menge NaOH in wss. Lsg. in *Isobutyrylessigsäureäthylester*, $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2COOC_2H_5$, u. Essigsäure gespalten. — Das Isobutyrylacetон ist eine farblose Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 168°, liefert leicht ein Kupfersalz, welches in den neutralen organischen Lösungsmitteln, besonders in Chlf. u. selbst in PAe. ll. ist u. sich aus einer Chlf.-PAe.-Mischung in blauen Krystallen abscheidet, die Lösungsmittel einschlieſsen, da sie, der Luft ausgesetzt, trübe werden und sich rosa färben. — Der Isobutyrylessigsäureäthylester ist eine farblose, sehr angenehm fruchtartig riechende, mit Wasserdämpfen flüchtige Fl., Kp_{16}. 93—94°, wird durch verd. Alkalien leichter zers., als der Acetessigester u. liefert dabei Methylisopropylketon, CO_2 u. A. — Man kann demnach durch Zers. des Isobutyrylacetessigesters ganz nach Wunsch Methylisopropylketon, Isobutyrylacetон oder Isobutyrylessigsäureäthylester gewinnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 45—48. [2/7.*] Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

J. M. Collie, *Dehydracetsäure.* Vf. hat vor einigen Jahren für die Dehydracetsäure eine Formel vorgeschlagen, die mit den Rkk. und Eigenschaften der S. übereinstimmt. Danach ist die S. das Lakton der Tetracetsäure. Die B. der Dehydracetsäure aus dem Lakton der Triacetsäure stellt sich folgendermaßen dar:

$$C_5H_6O_3 + (CH_3CO)_2O = C_9H_8O_4 + CH_3COOH.$$

Obgleich weder Acetylchlorid noch Essigsäureanhydrid mit dem Lakton der Triacetsäure reagiert, so entsteht doch beim Kochen des Laktons mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure oder Natriumacetat Dehydracetsäure. Die Einw. von Ammoniak auf die isomere S. $C_9H_8O_4$ (von Feist aus dem Dichlorid der Dehydracetsäure) ist untersucht worden und eine S. $C_9H_9NO_3$ erhalten worden, die identisch ist, mit der früher aus den Prodd. der Einw. von Hitze auf β-Amidocrotonsäureester isolierten. Die B. von Dehydracetsäure aus verschiedenen ihrer getrockneten Salze wurde untersucht. Das getrocknete Natrium- und Silbersalz liefern beim Behandeln mit Chlorwasserstoff, das getrocknete Bleisalz mit Schwefelwasserstoff Dehydracetsäure. Die Leitfähigkeit eines sehr reinen Präparats von Dehydracetsäure wurde zu 0,0001 gefunden. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 147. 29/6.) Posner.

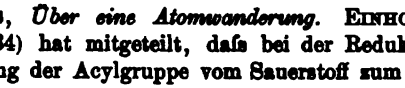
Martha Annie Whiteley, *Über das Oxim des Mesoxamids und einiger verwandter Verbindungen.* Die durch Einw. von Nitrosylchlorid auf Malonamid entstehende Verb. (Tilden, Forster, J. Chem. Soc. London **67**. 490) scheint das Isonitrosoderivat $NH_2OC \cdot C(NOH) \cdot CONH_2$ zu sein. Es löst sich l. in W., hat saure Rk. und F. 187° unter Zers. Liefert Alkalisalze von gelber Farbe und ll. in W. Setzt man zu einer mit Alkali neutralisierten Lsg. eine Lsg. von Ferrosulfat, so tritt eine intensiv purpurne Färbung auf. Diese rührt her von der B. eines Kaliumferrodoppelsalzes, $KFe(C_3H_4N_2O_3)_2$, welches aus konzentrierten Lsgg. in kleinen bronzeglänzenden Prismen krystallisiert. Das Acetylprod. des Oxims ähnelt der ursprünglichen Substanz. F. 190° unter Zers. Der Äthyläther ist krystallinisch und hat den F. 150—151°. Das Oxim kann durch Einw. von salpetriger S. auf die wss. Lsg. des Malonamids und durch Einw. von Hydroxylamin auf Dibrommalonamid erhalten werden. Läßt man salpetrige S. auf das Oxim einwirken, so erhält man eine krystallinische, wl. Verb. vom F. 215° unter Zers. Sein Stickstoffgehalt entspricht der Zus. eines Pseudonitrols, $CONH_2 \cdot C{<}^{NO}_{NO_2 \cdot CO \cdot NH_2}$. Giebt keine Nitrosork. und reagiert auch nicht als Oxim. Bei weiterer Einw. von salpetriger S. entsteht Oxalsäure.

Durch Jodwasserstoffsäure wird das Oxim zu Aminomalonamid, $CONH_2 \cdot CHNH_2 \cdot CONH_2$, reduziert, dessen Jodhydrat in Prismen krystallisiert. Das Oxim des Brenztraubensäureamids, $CH_3 \cdot C(NOH) \cdot CONH_2$, das durch Einw. von Ammoniak auf das Oxim des Brenztraubensäureesters entsteht, schm. bei 176—177° u. ähnelt dem Oxim des Mesoxamids, aber die alkal. Lsgg. zeigen keine gelbe Farbe, während die Farbe, die bei Zusatz von Ferrosulfat zur alkal. Lsg. entsteht, völlig braun ist. Versucht man, das Oxim des Brenztraubensäureamids durch gemeinschaftliche Einw. von Ammoniak und Hydroxylamin auf Brenztraubensäureester darzustellen, so ist das Hauptprod. *Oximidohydroxamsäure*, $CH_3 \cdot C : NOH \cdot C(=NOH)OH$. Dieselbe ist ll., schm. bei 143° unter Zers. Sie giebt mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung, mit Ferrosulfat in alkal. Lsg. intensiv rotbraune Färbung und dann Nd.

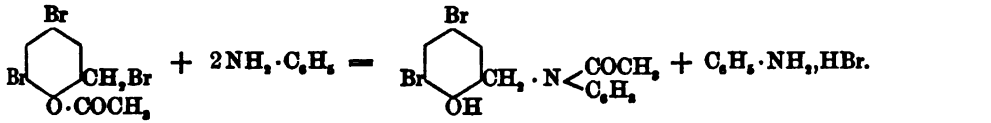
Succinamid wird von Nitrosylchlorid oder von salpetriger S. nur langsam angegriffen. Es entsteht Bernsteinsäure, aber kein Oxim oder anderes Derivat. Verss., Piutti's β-Oxim des sauren Äthylbernsteinsäureesters darzustellen, gelangen nicht. Dies rührt wohl von freiwilliger Umlagerung in Ebert's α-Isomeres her, obwohl Cramer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 1204) die β-Verb. für die stabile hält. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 145—46. 29/6.) Posner.

J. A. Müller, *Über die fraktionierte Neutralisationswärme der Carbonylferrocyanwasserstoffsäure, verglichen mit derjenigen der Ferrocyanwasserstoffsäure.* (Ann. Chim. Phys. [7] **20**. 377—84. — C. **1900**. I. 174.) DÜSTERBEHN.

K. Auwers, *Über eine Atomwanderung.* EINHORN (LIEBIG's Ann. **311**. 34; C. **1900**. II. 184) hat mitgeteilt, daſs bei der Reduktion acylierter o-Nitrophenole durch Wanderung der Acylgruppe vom Sauerstoff zum Stickstoff o-Acylaminophenole entstehen:



Eine ähnliche *Wanderung der Acetylgruppe* findet bei der Einw. primärer aromatischer Amine auf o-Oxybenzylverbb. statt; so bildete sich unter dem Einfluſs des Anilins auf die *Acetylverbindung des Dibrom-o-oxybenzylbromids* (LIEBIG's Ann. **302**. 150; C. **98**. II. 1092) das *Dibrom-o-oxybenzylacetanilid* vom F. 152°:



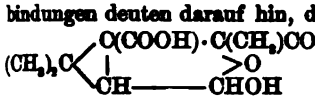
Die Konstitution der in Alkalien unverändert l. Substanz ergiebt sich aus ihrer B. bei der Einw. von Acetanhydrid auf Dibrom-o-oxybenzylanilin und ihrer Überführbarkeit in eine Diacetylverb., die beim Digerieren mit alkoh. KOH das ursprüngliche Monoacetat zurückliefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1923—24. 9/7. [26/6.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

W. H. Perkin jun., Jocelyn F. Thorpe u. **C. Walker**, *Eine neue Reihe von Pentamethylenderivaten.* Wird *α-α'*-Dibrom-*β-β*-dimethylglutarsäureester, $COOC_2H_5 \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHBrCOOC_2H_5$, mit einer alkoh. Kalilsg. behandelt, so wird es quantitativ in *Äthoxycaronsäure*, $(CH_3)_2C<^{C(OC_2H_5)COOH}_{CH \cdot COOH}$, übergeführt, die aus Bzl. in langen Nadeln vom F. 136° krystallisiert. Das Anhydrid entsteht durch Dest. der S. u. hat den Kp_{20}. 160—165°. Beim Kochen mit W. wird es in die S. zurück verwandelt. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure im zugeschm. Rohr wird die S. in das Anhydrid der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure, $(CH_3)_2 \cdot C—CO>O$ (mit $CH_2 \cdot CO$), vom F. 39° verwandelt. Beim Kochen mit W. liefert dieses die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure vom F. 139°. Kondensiert man Dibromdimethylglutarsäureester in alkoh. Lsg. mit einer äquimolekularen Menge Natriummalonsäureester, so erhält man in 60% der theoretischen Ausbeute einen *Ester* von der wahrscheinlichen Formel $(CH_3)_2C<^{C(COOC_2H_5) \cdot CH(COOC_2H_5)_2}_{CH \cdot COOC_2H_5}$. Er ist eine dicke Fl. v. Kp_{20}. 234° u. wird bei der Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge in die dreibasische *S.*, $(CH_3)_2 \cdot C<^{C(COOH) \cdot CHCOOH}_{CH \cdot COOH}$, verwandelt. Farblose, kleine Nadeln aus W. F. 176° unter Wasserabspaltung. Wird Dibromdimethylglutarsäureester mit 2 Mol. Natriummalonsäureester bei Ggw. von überschüss. Natriumäthylat kondensiert, so entsteht eine gelbe *Natriumverbindung*, $(CH_3)_2C<^{C(COOC_2H_5) \cdot CNa \cdot COOC_2H_5}_{C(COOC_2H_5) \cdot CO}$, zu 60% der theoretischen Menge. Die Substanz ist sehr beständig u. giebt in alkoh.

Lsg. eine tiefrote Färbung mit Eisenchlorid und wird von methylalkoh. Kalilauge in der Kälte übergeführt in die *Kaliumverbindung*, $(CH_3)_2C<\begin{matrix}C(COOC_2H_5)\cdot CK\cdot COOC_2H_5\\ |\\ C(COOK)\cdot CO\end{matrix}$. Diese liefert beim Ansäuern den entsprechenden sauren *Ester* von folgender Konstitution, $(CH_3)_2\cdot C<\begin{matrix}C(COOC_2H_5)\cdot CH\cdot COOC_2H_5\\ |\\ C(COOH)\text{——}CO\end{matrix}$. Dicke Prismen aus verd. A. F. 75°. Destilliert man diesen Ester unter vermindertem Druck, so wird Kohlensäure abgespalten, u. es geht über der *Ester*, $(CH_3)_2C<\begin{matrix}C(COOC_2H_5)\cdot C\cdot COOC_2H_5\\ |\\ CH\text{——}CO\end{matrix}$. Dickes Öl. Kp_{30}. 201°. Giebt mit Eisenchlorid intensiv violette Färbung und bei der Verseifung mit Kalilauge die *Säure*, $(CH_3)_2C<\begin{matrix}C(COOH)\cdot CH\cdot COOH\\ |\\ CH\text{——}CO\end{matrix}$. Farblose, dicke Prismen aus starker Salzsäure. F. 179°. Giebt mit Eisenchlorid Rotfärbung. Wird die obenerwähnte Natriumverb. mit dem gleichen Gewicht Kaliumhydrat in äthylalkoh. Lsg. behandelt, so geht sie in Lsg., u. beim Kochen fällt eine *Kaliumverbindung* von der wahrscheinlichen Formel $(CH_3)_2C<\begin{matrix}C(COOK)\cdot CH\cdot COOK\\ |\\ C(COOK)\cdot CO\end{matrix}$. Diese liefert beim Ansäuern ein Gemisch zweier isomerer SS., die durch Krystallisation aus verd. Salzsäure getrennt werden können. Die ll. S. ist identisch mit der obenerwähnten S. vom F. 179°. Die wl. *Säure*, $C_9H_{10}O_5$, krystallisiert in Nadeln vom F. 154—155° unter Kohlensäureentwickelung. Sie giebt eine intensive Violettfärbung mit Eisenchlorid. Die erste S. wird α-, die letztere β-Säure genannt. Beide Modifikationen, die β-S. beim Erhitzen über ihren F., die α-S. beim Erhitzen mit W. im zugeschm. Rohr auf 200° werden quantitativ übergeführt in die *Säure* $(CH_3)_2C<\begin{matrix}C(COOH)\cdot CH_2\\ |\\ CH\text{——}CO\end{matrix}$, die aus W. in schneeartigen Nadeln vom F. 180° krystallisiert und beim Erhitzen in langen, seidigen Nadeln sublimiert. Das *Semicarbazon* hat den F. 225° unter Zers., das *Hydrazon* 217°.

Bei der Reduktion der Ketosäure vom F. 180° mit Natriumamalgam bleibt die Ketogruppe intakt und die Trimethylenbindung wird gelöst. Es entsteht die *Säure*, $(CH_3)_2<\begin{matrix}CH(COOH)\cdot CH_2\\ |\\ CH_2\text{——}CO\end{matrix}$. Mikroskopische Nadeln aus W. F. 103°. Das *Semicarbazon* zers. sich bei 215°. Wird die oben erwähnte gelbe Natriumverbindung in alkoholischer Lsg. mit Jodmethyl behandelt, so wird sie übergeführt in den *Ester*, $(CH_3)_2C<\begin{matrix}C(COOC_2H_5)\cdot C(CH_3)COOC_2H_5\\ |\\ C(COOC_2H_5)\cdot CO\end{matrix}$, ein farbloses Öl vom Kp_{30}. 219°, das keine Farbreaktion mit Eisenchlorid giebt. Bei der Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge wird dieser Ester in ein Kaliumsalz übergeführt, das beim Ansäuern die *Säure* $(CH_3)_2C<\begin{matrix}C(COOH)\cdot C(CH_3)\cdot COOH\\ |\\ CH\text{——}CO\end{matrix}$, liefert. Farblose, glänzende Platten aus Bzl. F. 146°. Beim Erhitzen in wss. Lösung auf 200° entsteht daraus die *Säure*, $(CH_3)_2C<\begin{matrix}C(COOH)\cdot CH(CH_3)\\ |\\ CH\text{——}CO\end{matrix}$. Glänzende Platten aus W. F. 134°. Das *Semicarbazon* zers. sich bei 230°. Wird das eben erwähnte Kaliumsalz nicht isoliert, sondern das Erhitzen fortgesetzt, so geht es in Lsg. unter B. einer *Säure*, die dadurch charakterisiert ist, daſs sie unl. in trockenem Ä. ist. Sie unterscheidet sich von der S. vom F. 146° durch den Mehrgehalt von 1 Mol. W. Scheidet sich langsam aus W. in groſsen Prismen vom F. 237° aus. Bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck geht sie bei etwa 270° als Öl über, das beim Abkühlen erstarrt. Beim Kochen mit

W. wird sie in eine *isomere Säure* übergeführt, die aus W. in Nadeln krystallisiert und bei 180—181° unter B. eines Anhydrids schmilzt. Die Rkk. dieser Verbindungen deuten darauf hin, daſs sie stereoisomere Furfuranderivate von der Formel



sind. Die Unters. dieser Verbb., die einigen Derivaten der Campher- u. Terpenreihe nahe verwandt sind, wird weiter fortgesetzt. Auch das Verhalten anderer Glutarsäuren unter obigen Bedingungen soll untersucht werden. (Proceedings Chem. Soc. 16. 149—51. 29/6.) POSNER.

Eug. Bamberger, *Über die Einwirkung wässeriger Natronlauge auf Nitrosobenzol.* Die Umwandlungen, welche Nitrosokohlenwasserstoffe durch Ätzalkalien in der Wärme sehr rasch, in der Kälte langsamer erleiden, sind recht komplexer Natur. Bei Verss., welche mit sehr groſsen Substanzmengen durchgeführt wurden, ergaben sich aus dem *Nitrosobenzol*, $C_6H_5 \cdot NO$, neben noch weiteren, aber in äuſserst geringen Mengen entstehenden Stoffen, folgende zwölf Verbb.:

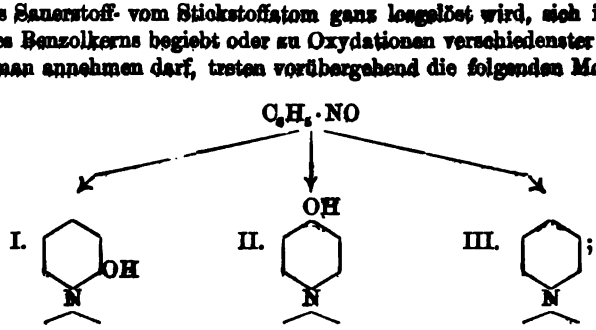
1. Azoxybenzol
2. Nitrobenzol
3. Anilin
4. p-Nitrophenol
5. o-Amidophenol
6. p-Amidophenol
7. o-Oxyazobenzol
8. o-Oxyazoxybenzol
9. p-Oxyazoxybenzol
10. Iso-o-oxyazoxybenzol
11. Blausäure
12. Ammoniak.

Hauptprod. der Rk. ist unter allen Umständen das *Azoxybenzol*; die Art und Menge der anderen Verbb. hängt von der Versuchstemperatur ab. Beim Arbeiten bei 100° entstehen sehr erhebliche Mengen *Nitrobenzol* und von sauren Verbb. fast nur die unter 7—10 aufgeführten; läſst man die Rk. bei Zimmertemperatur verlaufen, so findet sich in dem Gemisch nur wenig Nitrobenzol, dagegen viel des isomeren *p-Nitrosophenols*. Die Körper 7—10 entstehen in letzterem Fall nur in äuſserst geringer Menge; *Anilin* u. die *Aminophenole* bilden sich immer nur in sehr kleinen Quantitäten. — Harzbildung ist unter keinen Umständen zu vermeiden; der Betrag derselben ist beim Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur sehr viel reichlicher, als wenn man auf 100° erhitzt. — Die Aminophenole entstehen vielleicht durch Isomerisation aus primär erzeugtem *Phenylhydroxylamin*.

Das *o-Oxyazobenzol* ist synthetisch aus Nitrosobenzol u. o-Anisidin darstellbar; es tritt auch bei vielen anderen Prozessen, z. B. der Kuppelung von Diazobenzol mit Phenol und der Umlagerung des Azoxybenzols auf. — Das *p-Oxyazoxybenzol* lieſs sich aus Phenylhydroxylamin und p-Nitrosophenol gewinnen. Der von KEKULÉ u. HIDEGH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 3. 235) durch Behandeln von p-Oxyazobenzol mit PCl_5 erhaltene Körper $C_{12}H_{10}O_2N_2$, kann kein p-Oxyazoxybenzol sein, da er in Alkalien unl. ist. — Die Verbb. 8 und 10 der Zus. $C_{12}H_{10}O_2N_2$ geben beide durch reduktive Spaltung Anilin u. o-Aminophenol u. bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Isodiazobenzolkalium, könnten also beide *o-Oxyazoxybenzol* sein. Vielleicht ist die Isomerie so zu erklären, daſs die bei 75,5—76° schm. Substanz das wirkliche $HO \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_5$ ist, während die Isoverb. vom F. 108—108,5° die Konstitution $O : C_6H_4 : N_2(OH) \cdot C_6H_5$ besitzt.

Das Auftreten so zahlreicher Zersetzungsprodd. des Nitrosobenzols erklärt sich durch den Zustand starker Spannung in der Gruppe N : O; mit dieser Annahme würde stimmen, daſs nach einer Beobachtung von CONSTAM das Nitrosobenzol durch Sauerstoff unter einem Druck von 25 Atmosphären unter Explosion verbrannt wird. — Die Labilität der Nitrosogruppe läſst eine Reihe von Oxydations- u. Reduktionsvorgängen neben einander her verlaufen, während gleichzeitig in einem Teil des

Materials das Sauerstoff- vom Stickstoffatom ganz losgelöst wird, sich in die p-, bezw. o-Stellung des Benzolkerns begiebt oder zu Oxydationen verschiedenster Art verbraucht wird. Wie man annehmen darf, treten vorübergehend die folgenden Molekülreste auf:



I. und III. vereinigen sich dann zu o-Oxyazobenzol, I. u. in geringerem Maße auch II. geben mit noch unverändertem Nitrosobenzol o- u. p-Oxyazoxybenzol; durch Oxydation des Restes II. (oder durch Umlagerung von Nitrobenzol) entsteht p-Nitrosophenol; Polymerisationen der Reste, die z. B. zur B. von Azobenzol hätten führen können, ließen sich nicht mit Sicherheit feststellen. — Je 2 Mol. Nitrosophenol können sich zu vier verschiedenen Verbb. $C_{12}H_{10}O_2N_2$, nämlich zu p-Nitrosodiphenylhydroxylamin, $C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO$, p- u. o-Oxyazoxybenzol, sowie zu Iso-o-oxyazoxybenzol, vereinigen; erstgenannte Substanz bildet sich wie früher von Bamberger, Büsdorf und Sand (Ber. Dtsch. chem Ges. **31**. 1513; C. **98**. II. 288) festgestellt wurde, unter der Einw. von konz. Schwefelsäure; die drei anderen Isomeren entstehen dagegen nach den jetzt vorliegenden Beobachtungen in Ggw. von Ätzalkalien.

Bezüglich der Art, in welcher das so komplizierte zusammengesetzte Rk.-Prod. aufgearbeitet wurde, sei auf das Original verwiesen. — *o-Oxyazobenzol*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$. Orangerote, metallisch blau schimmernde Nadeln aus Ä., A., Lg. oder viel sd. W.; F. 82,5—83°; wie auch das homologe *Phenyl-azo-p-kresol*, $C_6H_5 \cdot N_2^1 \cdot C_6H_3(OH)^2(CH_3)^5$, mit Dampf ziemlich leicht flüchtig; in verdd. Ätzalkalien mit orangeroter Farbe ll.; färbt Seide in 5%ig. essigsaurem Bade mit der Nuance der p-Verb. an; die gesättigte wss. Lg. leitet den elektrischen Strom kaum merkbar. — Kupfersalz, $(C_{12}H_9ON_2)_2Cu$. Rötlich tabaksbraune, schwach grünlich schimmernde, prächtig seidenglänzende Nadeln aus A.; F. 225—226° unter Zers.; — Bei der Reduktion des o-Oxyazobenzols mit Zinkstaub in W. + etwas Salmiak entstanden *o-Aminophenol* und *Anilin*. — *o-Oxyazoxybenzol*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_5$. Goldgelbe, seidenglänzende, meist verfilzte Nadeln; F. 75,5—76°; all. in A., Ä., Chlf., Bzl.; zll. in Lg.; sl. in PAe., sd. W.; in verd. NaOH und langsamer auch in h. Soda mit orangeroter Farbe l.; färbt Seide nur sehr schwach hellgelb an; wird in ätzalkal. Lg. durch $KMnO_4$ zu *Isodiazobenzolkalium* oxydiert (vgl. das folgende Ref.); Reduktionsmittel zerlegen in Anilin und o-Aminophenol; konz. Schwefelsäure liefert o-Oxyazobenzol u. *o,o-Dioxyazobenzol (?)*. — *Iso-o-oxyazoxybenzol*, $O : C_6H_4 : N_2(OH) \cdot C_6H_5$ (?). Goldgelbe, seidenglänzende, stark lichtbrechende Nadeln aus PAe., A. oder W.; F. 108—108,5°; ll. in Aceton, Chlf., Ä., h. Lg.; mäßig l. in h. PAe.; ziemlich leicht flüchtig mit Dampf; in Alkalien mit goldgelber Farbe merklich langsamer l. als die isomere Verb.; ist l. in Soda u. Ammoniak; besitzt keine tinktoriellen Eigenschaften; $KMnO_4$ oxydiert die ätzalkal. Lg. zu Isodiazotat; Reduktionsmittel spalten in Anilin und o-Aminophenol. — *p-Oxyazoxybenzol*, $(HO)^4C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_5$. Gelbe, seidenglänzende Nadeln aus Lg. oder Bzl.; F. 156,5°; ll. in A., Ä., Chlf., h. Bzl.; zwl. in Lg.; sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf; färbt Seide nur sehr schwach strohgelb an; $KMnO_4$ oxydiert in ätzalkal. Lg. zu Isodiazobenzolkalium; die Reduktion mit Zinkstaub in W. + etwas Salmiak ergab *p-Aminophenol* u. Anilin, neben reichlichen Mengen Harz und Farbstoff. — Den älteren Angaben über *p-Nitrosophenol* fügt der

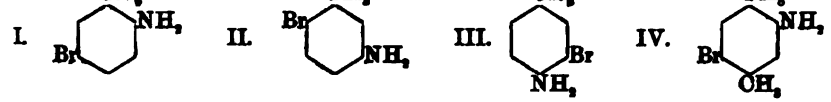
Vf. hinzu, daſs man die Substanz aus Aceton + Bzl., sowie aus sd. W. gut umkrystallisieren kann; gelblichweiſse, in Ätzalkalien mit braunroter, in Ä. oder Aceton mit hellgrüner Farbe l. Nadeln, die, in ein auf 115° vorgewärmtes Bad getaucht, sich von etwa 124° an schwärzen u. bei 144° aufschäumen. Die Verb. giebt mit Phenol und Schwefelsäure die LIEBERMANN'sche Rk. und entwickelt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Chinongeruch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1939—57. 9/7. [25/6.] Analyt.-chem. Lab. d. Eidgenöss. Polytechnikums Zürich.) STELZNER.

Eug. Bamberger, *Über die Beziehung zwischen Azoxy- und Diazobenzol.* Die im voranstehenden Ref. beschriebenen Verbb.: *o-* und *p-Oxyazoxybenzol*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_5$, und — allerdings weit schwerer — auch das *Iso-o-oxyazoxybenzol*, $O : C_6H_4 \cdot N_2(OH) \cdot C_6H_5$ (?), lassen sich in Doppeltnormalkalilsg. mittels $KMnO_4$ zu *Isodiazobenzolkalium* oxydieren. Die Hauptmenge der Azoxyverbb. wird hierbei allerdings verbrannt; normales Diazotat bildet sich nicht; Zwischenprod. der Rk. scheint eine Carbonsäure, $C_6H_5 \cdot N_2O \cdot COOH$, zu sein, denn das Isodiazosalz trat, wie Kuppelungsverss. mit β-Naphtol ergaben, erst gegen Ende der Oxydation auf. — Durch diese Beobachtungen sind die Beziehungen zwischen Azoxybenzol, $C_6H_5 \cdot N_2O \cdot C_6H_5$, und Diazobenzol, $C_6H_5 \cdot N_2O \cdot H$, die bisher rein formaler Natur waren, experimentell nachgewiesen, ohne daſs indessen die Art der Rk. einen Rückschluſs auf die Konstitution des Isodiazobenzols gestattete. — Der Vf. erwähnt noch, daſs, wie er bereits 1897 fand, sich die *Nitrosoverbindungen gewisser Alkylaniline* schon durch sehr verdd. Alkalien in Isodiazotate und Alkohole zerlegen lassen. Bei dieser Rk.:

$$Ar \cdot N(NO) \cdot Alk. + NaOH = Ar \cdot N_2O \cdot Na + Alk. OH,$$

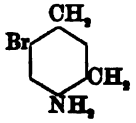
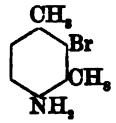
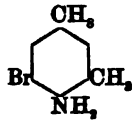
bilden sich ebenfalls keine normalen Diazometallsalze; durch diese Umwandlung werden zwar die nahen Beziehungen zwischen Nitrosaminen u. Isodiazotaten deutlich zum Ausdruck gebracht, doch ist auch hier eine Verwertung des Resultates für die Theorie der Diazoverbb. nicht möglich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1957—59. 9/7. [11/12. 1899.] Analyt.-chem. Lab. d. Eidgenöss. Polytechnikums. Zürich.) STELZNER.

Emil Fischer und **Adolf Windaus**, *Über die Bildung quaternärer Ammoniumverbindungen bei den gebromten Homologen des* [illegible]*ilins.* Wie die Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 345; C. **1900**. I. 541) bei den X[illegible] einen nachgewiesen haben, bleibt die B. der quaternären Ammoniumbasen aus, wen[illegible] beide o-Stellen zur Aminogruppe besetzt sind; die Untersa. der 3 Bromtoluidine I.—III., sowie der 3 Bromxylidine IV.—VI. hat nun ergeben, daſs in analoger Weise auch die Base VI. unfähig ist,



durch erschöpfende Methylierung in ein Ammoniumsalz überzugehen. — Zur *Methylierung der Amine* empfehlen die Vff., die Basen zunächst nach NOELTING (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 563; C. **91**. I. 791) durch 20stündiges Kochen mit 3½ Mol. Jodmethyl, 3½ Mol. Soda und der 25fachen Menge W. im wesentlichen in die tertiären Prodd. umzuwandeln und das ausgeätherte Gemisch dann noch 20 Stdn. im Rohr mit 1,1 Tl. Jodmethyl und 0,3 Tln. *Magnesiumoxyd* weiter zu erhitzen, das gelbrote, teigartige Prod. mit Ä. zu waschen und mit W. oder A. auszukochen. — Während beim Dimethyl-1,3-amino-4-brom-5-benzol (VI.) diese Methode, sowie das Erhitzen mit äquimolekularen Mengen Brommethyl während 20 Stdn. auf 100° oder 6 Stdn. auf 130° versagten, genügte es beim Methyl-1-amino-3-brom-6-benzol (II.), bei welchem beide o-Stellungen zur NH_2-Gruppe unbesetzt sind, mit Soda und Jod-

methyl zu kochen, um die quaternäre Base zu erhalten; allerdings erreicht die Ausbeute in letzterem Fall nur 50%, da nebenher ein unl. jodhaltiges Öl entsteht. — *Methyl-1-trimethylammoniumjodid-2-brom-5-benzol*, $C_{10}H_{15}NBrJ$. Seidenglänzende Nadeln aus W., die sich, rasch erhitzt, bei 180,5° (korr.) zers.; wl. in k. W. — *Methyl-1-trimethylammoniumjodid-3-brom-6-benzol.* Blättchen; zers. bei 178—179° (korr.); wl. in k. W. — *Methyl-1-trimethylammoniumjodid-4-brom-3-benzol* (vgl. Pesci, Gaz. chim. ital. **28**. II. 109; C. **98**. II. 546) zers. sich, rasch erhitzt, gegen 192—195° (korr.). — *Dimethyl-1,4-trimethylammoniumjodid-2-brom-5-benzol.* Dünne Blättchen

V.  oder  VI. 

(u. Mkr. vier- oder achtseitig) aus W.; zers. sich gegen 191° (korr.). — *Dimethyl-1,3-trimethylammoniumjodid-4-brom-6-benzol.* Nadeln, zers. sich, rasch erhitzt, bei 203—204° (korr.); mäfsig l. in k. W.; swl. in k. absol. A. — *Dimethyl-1,3-dimethylamino-4-brom-5-benzol.* Öl; Kp_{750}. 246—247° (F. i. D.). — Pt-Salz, $(C_{10}H_{14}NBr)_2H_2PtCl_6$. Gelbrote, vielfach verwachsene Spiefse.

Für die *Bromierung primärer aromatischer Basen* ist es häufig vorteilhaft, das in konz. HCl oder HJ möglichst fein suspendierte Chlor- oder Bromhydrat des Amins mit der berechneten Menge Brom, das in der gleichen S. gel. ist, unter Kühlung durch eine Kältemischung zu behandeln; es scheiden sich dann die halogenwasserstoffsauren Salze anscheinend am Stickstoff bromierter Basen als gelbrote, krystallinische, leicht veränderliche MM. ab, die sich bei längerem Aufbewahren, sowie rasch beim Erwärmen mit starker Salzsäure in die kernbromierten Prodd. umwandeln (vgl. Chattaway, Orton, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3573; C. **1900**. I. 288). So wurde z. B. das *Dimethyl-1,3-amino-4-brom-5-benzol* (VI.) aus *as*-m-Xylidin leicht erhalten; Prismen aus Lg.; F. 46—47°; sll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Aceton; die Konstitution der Base folgt daraus, dafs sie durch Entamidieren in ein Bromxylol vom Kp. 204° überging, welches mit Chlorkohlensäureester und Na in Ä. den *Mesitylensäureäthylester*, $(CH_3)_3{}^{1,3,5}C_6H_3(COOC_2H_5)^5$, lieferte. — Analog ist aus dem v-m-Xylidin ein Bromierungsprod. erhältlich, für welches beide unter V. aufgeführte Formeln möglich sind, von denen jedoch die erstere eines *Dimethyl-1,3-amino-2-brombenzols* die wahrscheinlichere ist. Prismen aus Lg.; F. 49—50°. — Acetverb. Prismen aus A.; F. 197° (korr.). — *Trimethyl-1,3,5-amino-2-brom-4-benzol*, $(CH_3)_3C_6HBr\cdot NH_2$, aus Mesidin; durchsichtige Tafeln aus Lg.; F. 39°. — Die Bromierung in konz. Salzsäure, bei welcher das Halogen häufig in eine andere Stellung tritt, als wenn man die Acet- oder Formylverb. der Base bromiert, ist beim p-Xylidin, sowie den 3 Toluidinen nicht anwendbar, da bei diesen höher halogenierte Prodd. entstehen. Zur Darst. des *Monobrom-p-xylidins* wurde daher Formyl-p-xylidin in Eg. unter Kühlung bromiert und die so gewonnene bromierte Formylverb. (Prismen aus A.; F. 148°) durch sechsstündiges Kochen mit konz. alkoh. Salzsäure verseift; die Base $C_8H_{10}NBr$ krystallisierte aus Lg. in Nadeln; F. 96° (korr.); ll. in A., Ä., Bzl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1967—75. 9/7. [25/6.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

Georg Cohn, *Notiz über das Tetramethyldiamidodiphenylmethan und ähnliche Substanzen.* Die Kondensation des Dimethylanilins mit Formaldehyd zum *Tetramethyldiaminodiphenylmethan*, $CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$, führt man besser, als nach Pinnow (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3166; C. **95**. I. 46) und Biehringer (J. pr. Chem. **54**. 217; C. **96**. II. 1111) in der Art aus, dafs man 16 Tle. Base mit 6 Tln. der 40%ig. Aldehydlsg. und 25 Teilen 25%iger Salzsäure einige Stunden auf dem

Wasserbade erhitzt. Sättigt man sehr verd. Essigsäure mit Tetramethyldiaminodiphenylmethan, so scheidet sich beim Erwärmen die Base wieder ab. — Den Dimethylaminobenzylalkohol, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$, aus Dimethylanilin und Formaldehyd zu bereiten, gelang nicht. — Dimethyl-o-toluidin reagierte nicht, Diäthylanilin dagegen analog der Methylverb. mit dem Aldehyd. — *Methyldiphenylamin*, $CH_3 \cdot N(C_6H_5)_2$, und Formaldehyd wirken lebhaft auf einander ein; bei 1—2-stünd. Erwärmen in Eg. geben sie ein gelblich-weifses, körniges Pulver, das in Eg.-Salzsäurelsg. durch $K_2Cr_2O_7$ zu blauen bis grünen Farbstoffen oxydiert wird. (Chem.-Ztg. **24**. 564. 4/7.) STELZNER.

Louis Meunier, *Über die Metallverbindungen des Diazoamidobenzols.* Das kürzlich (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 103; C. **1900**. I. 659) vom Vf. durch Einw. von Kupferpulver auf eine alkoh. Lsg. von Diazoamidobenzol dargestellte *Cuprosalz des Diazoamidobenzols* (I.) entsteht ferner durch Erhitzen einer Diazoamidobenzollsg. (Bzl.) mit Cu_2O auf dem Wasserbade oder durch Einw. einer ammoniakalischen Cu_2Cl_2-Lsg. auf eine sd., alkoh. Lsg. von Diazoamidobenzol. Kleine, verfilzte, je nach der Darstellungsweise gelb bis orangerot gefärbte Krystalle, unl. in W., Ä. und Lg., l. in Bzl., zers. sich gegen 270°, wird durch k. HNO_3 explosionsartig unter Feuererscheinung zers. und, in Bzl. gel., durch H_2S in Cu_2S und Diazoamidobenzol gespalten. Das ebenfalls bereits (l. c.) beschriebene Chlorhydrat (II.) kann durch Einw. von Benzyl-

I. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N : N \cdot N(Cu) \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot N : N \cdot N(Cu) \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N : N \cdot N(Cu)(HCl) \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot N : N \cdot N(Cu)(HCl) \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

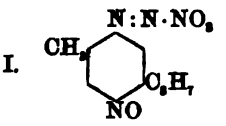
chlorid auf eine Diazoamidobenzollsg. (Bzl.) bei Ggw. von Kupferpulver in reinem Zustand in Form beständiger, mkr., hellgelber Nadeln, unl. in W., Bzl., Ä. u. Chlf., erhalten werden, die sich gegen 180° zers., ohne zu schm., und durch h. Alkalilauge in Alkalichlorid und das Cuprosalz des Diazoamidobenzols gespalten werden. Das *Diazoamidobenzol* selbst bildet, in Bzl. gel., bei der Einw. von HCl-Gas ein weifses, in Bzl. unl., wenig beständiges Chlorhydrat, das sich an feuchter Luft langsam in Phenol und Anilinchlorhydrat zers. Das Bromhydrat u. Jodhydrat des Cuprosalzes wird in analoger Weise gewonnen.

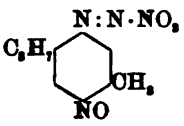
Ein *Cuprisalz des Diazoamidobenzols*, $C_6H_5.N:N.N(C_6H_5).Cu.N(C_6H_5).N:N.C_6H_5$, entsteht bei der Behandlung einer absolut-alkoh. Lsg. von trockenem Cuprinitrat mit einer schwach alkal., alkoh. Diazoamidobenzollsg., grünlich schwarze Nadeln, unl. in A. u. Ä., l. in Bzl., schm. unter Zers. gegen 170°. Durch Einleiten von HCl-Gas in die Bzl.-Lsg. des Cuprisalzes wird ohne N-Entw. ein gelber Nd. gefällt. — Vf. ist geneigt, gewissen Ammoniakverbb. des Cu und Hg, z. B. den Cuproso- (Cupri-) und Merkuroso-(Merkuri-)diammoniumchloriden, analoge Konstitutionsformeln zuzuerteilen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 50—53. [2/7.*] Lyon. Chem. Inst. Lab. f. angew. Chem.) DÜSTERBEHN.

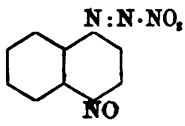
R. Oliveri Tortorici, *Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Chinondioxime.* (Vgl. Gaz. chim. ital. **28**. I. 305; C. **98**. II. 202.) Nach Verss. des Vf.'s reagiert N_2O_4 mit Dioximen in der Weise, dafs es sie zunächst zu Peroxyden oxydiert, dann eine ihrer NO-Gruppen diazotiert; die entstehenden höchst unbeständigen Nitrate der betreffenden Nitrosodiazoverbb. zerfallen alsbald unter N-Entw. in die entsprechenden p-Dinitrokohlenwasserstoffe. Die Verss. selbst wurden in gleicher Weise wie früher (l. c.) ausgeführt. Auch lieferte eine äther. Lsg. von N_2O_3 ganz dieselben Reaktionsprodd. wie N_2O_4. Vf. folgert daraus, dafs auch auf Monoxime (Nitrosophenole) N_2O_4 wie N_2O_3 wirkt unter B. unbeständiger Diazoverbb., die sofort die entsprechenden Dinitroverbb. ergeben. In einzelnen Fällen, wie beim Thymochinon- und Naphtochinondioxim, gelang es, die Zwischenprodd. in Form von Nitraten der betreffenden

Nitrosodiazokörper zu isolieren; dieselben bilden kanariengelbe, überaus leicht durch feuchte Luft, beim Erhitzen etc. sich zers., flockige MM., die die LIEBERMANN'sche Nitrosork., sowie die Diazorkk. geben. Daſs das N_2O_4 in erster Phase die Chinondioxime zu Peroxyden oxydiert, geht daraus hervor, daſs das aus Thymochinondioxim durch Oxydation mittels Ferricyankalium in alkal. Lsg. erhaltene Dinitrosocymol mit N_2O_4 ebendasselbe Reaktionsprod. liefert wie das Chinondioxim selbst.

Experimenteller Teil. Bei der Einw. äquimolekularer Mengen von N_2O_4 auf *Benzo-*, sowie auf *Toluchinondioxim* lieſsen sich nur die betreffenden Dinitrokohlenwasserstoffe isolieren: *p-Dinitrobenzol*, $C_6H_4(NO_2)_2$, F. 90—91°, und *p-Dinitrotoluol*, F. 48°. Das *Thimochinondioxim* wurde, statt aus dem Nitrosothymol (s. KEHRMANN u. MESSINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3558), weit vorteilhafter aus dem Nitrosocarvacrol in aus A. umkrystallisierten Krystallen, bei 235° sich zers., erhalten. Bei vorsichtiger Einw. von N_2O_4 auf geringe Menge des stark gekühlten Dioxims lieſs sich ein Körper von annähernder Zus. eines *Nitrats des Nitrosodiazocymols*, $C_{10}H_{12}N_4O_4$ (Formel I. oder II.), kanariengelbe, leichte Flocken, bei 56—60° sich zers., wl. in organischen Solvenzien, isolieren. Schon in absolut äth. Lsg. geht dieser Körper bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Verharzung in das *p-Dinitrocymol*, farblose Krystalle, F. 77—78°, über. — Das nach NIETZKI und GUITERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 433) bereitete *Naphtochinondioxim* enthält noch unverändertes Nitrosonaphtol, das nicht entfernt werden konnte. Mit N_2O_4 lieferte das Dioxim ein *Nitrat* des *Nitrosodiazonaphtalins* (III.), hellgelbe Flocken, das sich weniger be-







ständig erwies als das Nitrosodiazocymolderivat. Aus seiner äth. Lsg. das entsprechende *Dinitronaphtol*, F. 138°, zu gewinnen, glückte nicht; jedoch wurde letzteres im Ätherrückstand, wohl von dem dem Dioxim beigemengten Nitrosonaphtol herrührend, nachgewiesen. — Bei Einw. von N_2O_3 auf Nitrosothymol erhielt Vf. ebenfalls Dinitrothymol; bei gleichzeitiger Einw. von N_2O_3 und trockenen HCl auf die äth. Lsg. des Nitrosokörpers bildete sich intermediär *Diazothymolchlorid*. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 526—38. 2/7. [Februar.] Palermo. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

S. Lebedew, *Über das Trichlormethyl-o-methoxyphenylcarbinol*. Bei der Einw. von (14 g) KOH, (50 g) trockenem Ä., (50 g) Chlf. und etwas frisch durchgeglühten CaO auf (30 g) o-Methoxybenzaldehyd unter beständigem Kühlen und Schütteln der Reaktionsm. entsteht *Trichlormethyl-o-methoxyphenylcarbinol*. Die Rk. verläuft in zwei Phasen nach den Gleichungen:

$$CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CHO + KOH = CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH(OK)(OH);$$
$$CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH(OK)(OH) + CHCl_3 = CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CCl_3 + KOH.$$

Die Reaktionsm. wurde mit CO_2 gesättigt, der Nd. abfiltriert und das Filtrat nach dem Verdampfen des Ä. u. überschüssigen Chlfs. im Vakuum destilliert. Der reine A. ist eine dickflüssige, bald erstarrende, gelbe Fl. vom F. 53°, Kp_{13}. 174° und D^0. 1,4473, die an der Luft W. anzieht u. sich bräunt. Ausbeute 40% der Theorie. Um die alkoh. Natur des erhaltenen Prod. zu beweisen, wurde es durch Erhitzen mit der vierfachen Menge Acetylchlorid in den *Essigester des Trichlormethyl-o-methoxyphenylcarbinols* übergeführt; monokline (P. LUSCHTSCHINSKI) Prismen vom F. 58°. Ausbeute: 90% der Theorie.

Bei der Behandlung dieses Esters mit Zinkspänen nach JOCITSCH (Journ. russ.

phys.-chem. Ges. **30**. 920 u. 998; C. **99**. I. 606 u. 777) erhält man das *o-Methoxydichlorstyrol* vom Kp_{12}. 123—125°, D^{0}_{6}. 1,2899, D_{0}^{21}. 1,2701; es ist eine farblose Fl. von angenehmem Geruch und bildet sich nach der Gleichung:

$$CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CCl_3 + Zn =$$
$$CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH : CCl_2 + ZnCl(O\cdot CO\cdot CH_3)_2.$$

Ausbeute 80% der Theorie. Als Nebenprod. bei dieser Rk. entsteht der *Essigester des Dichlormethyl-o-methoxyphenylcarbinols*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CHCl_2$, vom F. 108°. Bei der Einw. von alkoh. Kali auf o-Methoxydichlorstyrol erhält man *o-Methoxyphenylessigsäure*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot COOH$. Ein Molekül des ersteren werden hierzu mit vier Molekülen KOH in alkoh. Lsg. 6 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, darauf destilliert man den A. ab, versetzt mit W., zieht geringe Mengen eines bei dieser Rk. entstehenden Öls mit Ä. aus und giebt verd. H_2SO_4 hinzu. Die sich abscheidende o-Methoxyphenylessigsäure wird aus Ä. umkrystallisiert und hat einen F. 123°; sie ist in h. W. ll. Das Calciumsalz wird durch Kochen der wss. Lsg. der S. mit Kreide hergestellt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 197—207. 11/6. [13/3.] St. Petersburg, Univ.-Lab.) LUTZ.

M. Bloch und **St. v. Kostanecki**, *Über das β-Methylchromon*. Im Anschluſs an die Synthese der 3-Oxyverb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 571; C. **1900**. I. 671) haben die Vff. jetzt das β-Methylchromon selbst dargestellt. — *Methylsalicylsäuremethylester*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot COOCH_3$, läſst sich mittels Na mit *Aceton* zum *2-Methoxyacetylacetophenon*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, kondensieren; sehr lange, breite, gestreifte Prismen aus verd. A.; F. 36—37°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. rot. — Beim kurzen Kochen mit HJ der D. 1,7 liefert dieses Diketon, neben *o-Oxyacetophenon*, das *β-Methylchromon*, $C_6H_4<\begin{matrix}O\text{——}C(CH_3)\\ CO\text{—}CH\end{matrix}$; zu Büscheln vereinigte Nadeln aus PAe.; F. 70—71°; die farblose Lsg. in konz. Schwefelsäure fluoresziert schwach violettblau. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1998—99. 9/7. [22/6.] Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

W. Carter u. **W. Trevor Lawrence**, *Die Oxyphenoxy- und Phenylenoxyessigsäuren*. Die Phenylenoxyessigsäuren, $C_6H_4(OCH_2COOH)_2$, werden nach einer der folgenden Gleichungen erhalten:

1. $C_6H_4(ONa)_2 + 2CH_2BrCO_2C_2H_5 = C_6H_4(OCH_2COOC_2H_5)_2 + 2NaBr.$
2. $C_6H_4(ONa)_2 + 2CH_2ClCO_2Na = C_6H_4(OCH_2COONa) + 2NaCl.$

Die Kondensation nach der ersten Gleichung ist nicht vollständig in den Fällen bei Resorcin und Hydrochinon, und es wird eine gewisse Menge Ester, $C_6H_4(OH)\cdot(OCH_2COOC_2H_5)$, der den Oxyphenoxyessigsäuren entpricht, gebildet. Er kann als saurer Ester von dem neutralen Ester durch Kalilauge getrennt werden. Gieſst man die Ester in alkoh. Kalilauge, so werden die Kaliumsalze der SS. als mikrokrystallinische Pulver gefällt, die beim Ansäuern die freien SS. liefern. Die Amide werden aus den Estern durch Schütteln mit wss. Ammoniak erhalten. Die Anilinsalze entstehen beim Kochen der SS. mit einer Bzl.-Lsg. von Anilin, u. die Anilide durch Erhitzen der SS. mit Anilin auf 190°.

Brenzkatechinderivate. *Brenzkatechindiessigsäureäthylester*, $C_6H_4(OCH_2\cdot COOC_2H_5)_2$. Kp_{30}. 230—232°. *Brenzkatechindiessigsäure*, $C_6H_4(OCH_2COOH)_2$. Nadeln aus W. F. 178°. Anilinsalz. F. 250°. Bariumsalz, $2(C_{10}H_8O_6Ba)H_2O$. *Brenzkatechindiacetanilid*, $C_6H_4(OCH_2CONHC_6H_5)_2$. F. 196°. *Brenzkatechindiacetamid*, $C_6H_4\cdot(OCH_2CONH_2)_2$. F. 203°. *Brenzkatechinmonoessigsäureester*, $C_6H_4(OH)(OCH_2COO\cdot C_2H_5)$. Kp_{30}. 155°. *Brenzkatechinmonoessigsäure*, $C_6H_4(OH)(OCH_2COOH)$. Prismen

aus W. F. 152°. *Anhydrobrenzkatechinmonoessigsäure*, $C_6H_4<\begin{matrix}OCH_2\\|\\OCO\end{matrix}$. Prismen aus Lg. F. 57°. *Brenzkatechinmonoacetamilid*, $C_6H_4(OH)(OCH_2CONHC_6H_5)$. F. 161°.

Resorcinderivate. *Resorcindiessigsäureäthylester*. F. 42°. Kp_{12}. 228°. *Resorcindiessigsäure*, $C_6H_4(OCH_2COOH)_2$. F. 195°. Die Silber-, Kupfer- u. Eisensalze sind amorph, Calcium- und Bariumsalz krystallinisch. Anilinsalz. F. 137°. *Resorcindiacetamilid*, $C_6H_4(OCH_2\cdot CONHC_6H_5)_2$. F. 169°. *Imidoester*, $[C_6H_4(OCH_2COOC_2H_5)\cdot OCH_2CO]_2NH$. F. 43°. *Resorcindiacetamid*, $C_6H_4(OCH_2CONH_2)_2$. F. 167°. *2,4,6-Trinitroresorcindiessigsäure*, $C_6H(NO_2)_3(OCH_2COOH)_2$, entsteht beim Kochen von Resorcindiessigsäure mit Salpetersäure. F. 174°. Giebt mit Kali bei 140° Styphninsäure *Resorcinmonoessigsäure*, $3(C_8H_8O_4)H_2O$. F. 158°. Wasserfreie Nadeln aus Toluol. F. 160°. *Resorcinmonoacetamilid*. F. 125°.

Hydrochinonderivate. *Hydrochinondiessigsäureäthylester*, $C_6H_4(OCH_2COO\cdot C_2H_5)_2$. Nadeln aus Lg. F. 72°. *Hydrochinondiessigsäure*, $C_6H_4(OCH_2\cdot COOH)_2$. Prismen, unl. in allen Solvenzien außer Eg. F. 251°. *Hydrochinondiacetamilid*, $C_6H_4(OCH_2CONHC_6H_5)_2$. F. 210°. Das Ammoniumsalz krystallisiert in Nadeln aus W. Silber- und Kupfersalze sind amorph, Calcium- und Bariumsalze krystallinisch. *Hydrochinonmonoessigsäure*, $3(C_8H_8O_4)H_2O$. Prismen aus W. Wasserfrei in Nadeln aus Toluol. F. 152°. Anilinsalz. F. 119°. *Hydrochinonmonoacetamilid*, $C_6H_4(OH)\cdot(OCH_2\cdot CONHC_6H_5)$. F. 101°. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 152—54. 29/6.) Posner.

J. Bougault, *Über die Methoxyhydratropasäure, erhalten durch Oxydation des Anethols. Identität der Phloretinsäure u. p-Hydrocumarsäure.* Die durch Oxydation des Anethols entstehende Säure $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot C_3H_4\cdot COOH$, (S. 260) ist isomer mit der Methylphloretinsäure u. der Methylhydro-p-cumarsäure, während die Theorie nur zwei Isomere zuläßt. Vf. hat infolge dessen die *Phloretinsäure* (Hlasiwetz: Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem. **1855**. 700; C. **56**. 33) und die *p-Hydrocumarsäure* (Hlasiwetz: Liebig's Ann. **135**. 31; C. **67**. 894) von neuem untersucht u. gefunden, daß beide identisch sind. Folgende sechs Derivate der beiden SS. zeigen vollständige Übereinstimmung in ihren Eigenschaften. *Dibrom-p-hydrocumarsäure*, $OH\cdot C_6H_2Br_2\cdot C_3H_4\cdot COOH$, weiße Nadeln, F. 108—109°, unl. in W., ll. in A. und Essigsäure. — *Dijod-p-hydrocumarsäure*, $OH\cdot C_6H_2J_2\cdot C_3H_4\cdot COOH$, weiße Nadeln, F. 162°, unl. in W., l. in A., Ä. und Sodalsg., wird durch Natriumbisulfitlsg. gefällt. — *Nitro-p-hydrocumarsäure*, $OH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_3H_4\cdot COOH$, gelbe Nadeln, F. 90°, l. in A. — *p-Hydrocumarsäuremethyläther*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot C_3H_4\cdot COOH$, farblose Blättchen, F. 101°, swl. in W.; die Alkali- und Erdalkalisalze sind all. — *p-Hydrocumarsäureäthyläther*, $C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot C_3H_4\cdot COOH$, F. 104°. — *Methylester des p-Hydrocumarsäuremethyläthers*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot C_3H_4\cdot COOCH_3$, F. 38°.

Da die Konstitution der p-Hydrocumarsäure durch die Synthese (Stöhr: Liebig's Ann. **225**. 57) zu $OH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$ sicher gestellt ist, kommt der vom Vf. aus Anethol dargestellten S. die bisher der Methylphloretinsäure zuerteilte Formel $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot COOH$ zu. Sie ist infolgedessen als *Methoxyhydratropasäure* zu bezeichnen. Der korrespondierende *Aldehyd* erhält demnach die Formel $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. Die Entstehung dieses Aldehyds aus dem *Anethol*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH_3$, durch einfache Bindung von O ist leichter zu erklären, wenn man der Propenylseitenketten $—CH:CH\cdot CH_3$ die Trimethylenform $—CH<(CH_2)_2>$ zuerteilt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 42—45. [2/7.*].) Düsterbehn.

A. Drboglaw, *Über die Synthese des Trichlormethylstyrylcarbinols und die Einwirkung von fünfprozentiger wässeriger Lösung von Kaliumhydrat auf dasselbe.* Das Trichlormethylstyrylcarbinol gehört zur Reihe der sekundären α-Trichlorcarbinole, welche durch Einw. von gepulvertem KOH auf ein Gemisch von Chlf. und einem

Aldehyd gewonnen werden. Der Zweck gegenwärtiger Arbeit ist, Aldehyde mit ungesättigter Kette dieser Rk. zu unterwerfen, u. das Verhalten des gewonnenen Prod. zu einer wss. Lg. von KOH zu studieren. Die Synthese des *Trichlormethylstyrylcarbinols*, C_6H_5—CH=CH—CH(OH)—CCl_3, wird am besten in folgender Weise vorgenommen: 90 g Chlf. und 100 g trockener Ä. werden in einem mit Stopfen und Kapillare versehenen Literkolben gebracht. Nach sorgfältiger Kühlung fügt man 22 g geglühtes und gepulvertes KOH u. 25 g CaO hinzu u. giebt zu dem gekühlten Gemisch 50 g Zimmtaldehyd in etwas Ä. Unter sorgfältiger Kühlung wird 1 Stde. geschüttelt, hierauf mit CO_2 gesättigt und filtriert. Beim Destillieren im Vakuum geht das Trichlormethylstyrylcarbinol bei 170—195° u. 15 mm über; kleine Nadeln vom F. 67°; ll. in Ä., A., Chlf., Bzl., CS_2; wl. in Lg., unl. in W. Nur unter den vorstehenden Bedingungen erhält man eine befriedigende Ausbeute (21%).

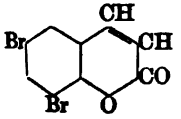
Bei zweistündigem Erhitzen der Verb. mit W. in zugeschmolzener Röhre bei 180° resultiert eine S. vom F. 116—117,5°, die mit der von Fittig (Liebig's Ann. **299**. 13; C. **98**. I. 453) dargestellten *Benzoylpropionsäure* identisch ist. Die entstehende α-Oxysäure (Phenyloxycrotonsäure) geht also durch Isomerisation unter dem Einfluſs von HCl in eine γ-Ketonsäure über (Fittig, l. c.). Das Einwirkungsprod. von KOH und Chlf. auf Zimmtaldehyd giebt bei der Behandlung mit Acetylchlorid den *Essigester des Trichlormethylstyrylcarbinols*, C_6H_5—CH=CH—CH(O·$COCH_3$)—CCl_3; dicke, gelbliche Fl. vom Kp_{20}. 160—165°.

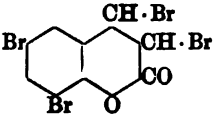
Bei der Einwirkung von (10 g) KOH in 5%iger Lg. auf (10 g) Trichlormethylstyrylcarbinol erhält man auch die *Benzoylpropionsäure* vom F. 116—117,5°; das Calciumsalz hat die Zusammensetzung $(C_{10}H_9O_3)_2Ca + 4H_2O$. Diese Säure giebt mit Phenylhydrazin das Anhydrid des *Phenylhydrazons der Benzoylpropionsäure*, C_6H_5—C—CH_2—CH_2—CO
N———N—C_6H_5, vom F. 98—99° (Fittig, l. c.). Dieselbe Benzoylpropionsäure wird auch durch Einw. von K_2CO_3 auf das Carbinol gewonnen. — Nach dem Vf. bildet sich zuerst eine α-chlorsubstituierte Säure bei der Einw. von KOH oder K_2CO_3 auf Trichlormethylstyrylcarbinol, die alsdann folgende Veränderungen erleidet:

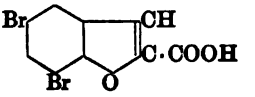
$$C_6H_5—CH=CH—CHCl—COOH \longrightarrow C_6H_5—CH=C=CH—COOH$$
$$\longrightarrow C_6H_5—CH(OH)—CH(OH)—CH_2—COOH \longrightarrow C_6H_5CO—CH_2—CH_2—COOH.$$

Die *Phenylallencarbonsäure* wurde in den Reaktionsprodd. nicht aufgefunden, da sie sich unter dem Einfluſs des wss. Alkalis leicht weiter verändert. Sie konnte aber bei der Einw. von 5%iger Lg. von Natriumalkoholat in A., also bei Abwesenheit von W., auf Trichlormethylstyrylcarbinol erhalten werden. Das Silbersalz hat die Zus. $C_{10}H_7O_3Ag$. Diese S. giebt bei der Einw. von wss. Alkali unter oben beschriebenen Bedingungen die Benzoylpropionsäure vom F. 116—117,5°. — Hierdurch wird die schematisch angegebene Art der Einw. von wss. KOH auf das Carbinol bestätigt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 216—30. 11/6. [April 1899.] St. Petersburg. Univ.-Lab.) Lutz.

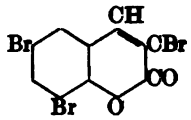
H. Simonis und **G. Wenzel**, *Über Tribromcumarin und einige Derivate desselben.* Bei Verss., die Konstitution des von den Vff. vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 421; C. **1900**. I. 603) beschriebenen *Tribromcumarins* aufzuklären, gaben die Kalischmelze, sowie die Oxydation mit $KMnO_4$ in Sodalsg. keine verwertbaren

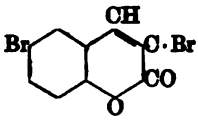
I. 

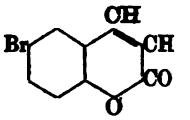
II. 

III. 

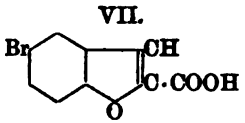
Resultate; doch führte schliefslich folgende Synthese zum Ziel: Der 3,5-Dibromsalicylaldehyd lieferte mit Acetanhydrid nach PERKIN das β-Dibromcumarin (I.); letzteres vereinigte sich mit Brom zu dem Dibromid II., welches bei der Verseifung mit alkoh. KOH eine Dibromcumarilsäure III. entstehen liefs, die mit der aus dem Tribromcumarin dargestellten identisch war. Dem Tribromcumarin ist mithin die

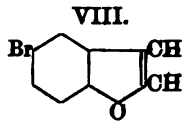
IV. 

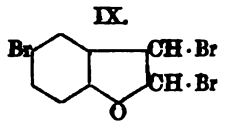
V. 

VI. 

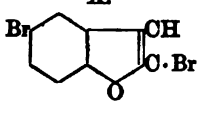
Formel IV. zu geben. — Das von PERKIN durch Bromieren des Cumarins dargestellte *α-Dibromcumarin* mufs dann die Formel V. und das *β-Monobromcumarin* die Formel VI. besitzen. — Das β-Dibromcumarin (I.) konnten die Vff. nach den Angaben von EBERT (LIEBIG's Ann. **226**. 352) nicht erhalten; bei der Anwendung von etwas mehr Brom, als EBERT vorschreibt, bildete sich immer das PERKIN'sche

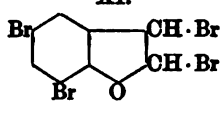
VII. 

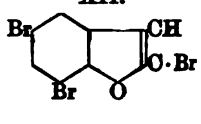
VIII. 

IX. 

α-Dibromcumarin (V.; prismatische Körner; F. 180°). Beim Verseifen mit alkoh. KOH lieferte dasselbe eine Monobromcumarilsäure (VII.) vom F. 252°, die durch Dest. ein bei 8° schm. Monobromcumaron VIII. ergab. Letzteres addiert 1 Mol. Brom zu dem Dibromid IX., welches mit alkoh. Na-Äthylat das α-Dibromcumaron

X. 

XI. 

XII. 

X. liefert. Das entsprechende Tribromcumaron XII. gewannen die Vff. auf dem gleichen Wege aus dem von ihnen schon beschriebenen β-Dibromcumarondibromid (XI.).

Zur Darst. des *β-Dibromcumarins* (I.) fügten die Vff. unter Eiskühlung zu einer wss. Suspension von Salicylaldehyd 2 Mol.-Gew. Brom; der *3,5-Dibromsalicylaldehyd*, $HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CHO$, schied sich alsbald in hellgelben Flocken ab und wurde aus W. umkrystallisiert. — Die Na-Verb. des Aldehyds (dunkelgelbe Körner, die sich an feuchter Luft schwärzen) lieferte bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid den *Triacetyldibromsalicylaldehyd*, $CH_3CO \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH(O \cdot COCH_3)_2$; Prismen aus A.; F. 109°; spaltet beim Kochen mit verd. SS. Essigsäure ab unter B. des *3,5-Dibromsalicylaldehydacetats*, $CH_3CO \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CHO$, das auch direkt durch Einw. von weniger Acetanhydrid auf das obige Na-Salz erhalten werden kann. — Vermischt man dagegen 20 g 3,5-Dibromsalicylaldehyd mit 25 g entwässertem Na-Acetat und kocht nach Zusatz von 20 g Acetanhydrid 2—2½ Stunde, so erhält man, neben etwas Dibromacetylcumarsäure, das gesuchte Dibromcumarin; Nadeln aus A.; F. 177°. — *Dibromid* (II.), in CS_2 dargestellt; wasserklare, rhombische Prismen aus CS_2; prismatische Nadeln aus viel A.; F. 162°. — Die Verseifung mit alkoh. KOH ergab die *Dibromcumarilsäure* (III.); wasserklare, prismatische Nadeln; F. 276°. — K-Salz, $C_9H_3O_3Br_2K + H_2O$. Glänzende Blättchen. — Beim Destillieren lieferte die S. das zugehörige *Dibromcumaron* vom F. 57,5°, dessen *Dibromid* bei 108° schm. — Durch kurzes Kochen mit Na-Alkoholat geht das Dibromcumarondibromid (XI.) in *Tri-*

bromcumaron (XII.) über; Nadeln aus A.; F. 119°. — Das von PERKIN durch Erhitzen von Cumarin mit Brom unter Druck gewonnene *α-Dibromcumarin* (V.) erhielten die Vff. durch Behandeln von o-Cumarsäure mit Brom in CS_2. Die aus dem Dibromcumarin mit alkoh. KOH entstehende Bromcumarilsäure lieferte, mit Kalk destilliert, das *β-Bromcumaron* (VIII.) als farbloses Öl von charakteristischem Cumarongeruch, das im Kältegemisch zu bei +8° schm. Krystallen erstarrte. — *β-Cumarondibromid* (IX.), Krystalle aus A.; F. 95°. — Durch kurzes Kochen mit Na-Alkoholatlsg. wandelt sich dieses Dibromid in das *α,β-Dibromcumaron* (X.) um; Nadeln aus verd. A.; F. 78,5°; unl. in W., SS., Alkalien; Lsg. in w. konz. Schwefelsäure violett. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1961—67. 9/7. [25/6.*] Organ. Lab. der Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

Wladimir Mokiewski, *Über das Isopren* (II). Bei der Einw. von Zinkstaub auf Dibromglykol vom F. 126,5° (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 898; C. **99**. I. 589), welcher durch Oxydation von Isoprendibromid erhalten wurde, erhält man das Isopren wieder zurück, anstatt des erwarteten KW-stoffes $\begin{matrix} CH_3-C-CH_2 \\ \| \quad\quad | \\ CH-CH_2 \end{matrix}$. Man gelangt daher zur Vermutung, daſs dem Isopren eine ringförmige Strukturformel zukommt. Um diese Frage zu erklären, wurde die Anlagerung eines Moleküls HBr an das Isopren und das Dimethylallen versucht. Das Isopren müſste dann die Strukturformel eines *β*-Methyldivinyls haben, falls in beiden Fällen das gleiche ungesättigte tertiäre *Bromid*, $(CH_3)_2 : CBr \cdot CH : CH_2$, erhalten wird. Der Vers. bestätigte diese Voraussetzung. Das Bromid aus Isopren hat einen Kp_{65-79}. 66—67°; D^0_0. 1,3075; D^{20}. 1,2819. Das Bromid aus Trimethylallen hat einen Kp_{65-70}. 66—68°; D^0_0. 1,3070; D^{20}_0. 1,2803. Beide geben beim Behandeln mit einer 5%igen Lsg. von K_2CO_3 Isoprenalkohol vom Kp. 97—98°; D^0_0. 0,8415; D^{20}_0. 0,8242. Die Esterifizierungskonstante ist die gleiche und weist auf einen tertiären A. — Deshalb erscheint die Formel eines *β-Methyldivinyls*, $\begin{matrix} CH_3-C=CH_2 \\ | \\ CH=CH_2 \end{matrix}$, für das Isopren als bestätigt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 207—16. 11/6. [März 1899.] St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

P. Genvresse, *Über einen neuen Terpenalkohol, das Pinenol und seine Derivate.* (Ann. Chim. Phys. [7] **20**. 394—410. — C. **1900**. I. 1021.) DÜSTERBEHN.

Enrico Rimini, *Über den Isocampher.* (Gaz. chim. ital. **30**. I. 596—600. — C. **1900**. I. 857.) ROTH.

Enrico Rimini, *Neue Untersuchungen in der Camphergruppe.* (Gaz. chim. ital. **30**. I. 600—4. — C. **1900**. I. 1025.) ROTH.

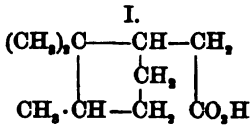
F. Mahla u. F. Tiemann, *Über Zersetzungsprodukte des Campherimins.* Leitet man durch frisch bereitetes, nicht destilliertes Campherimin mittels einer Kapillare und der Saugpumpe 8—10 Stdn. lang Luft, während gleichzeitig das Campherimin auf dem Wasserbade erhitzt wird, so entstehen Campher, Dihydrocampholennitril, Dihydrocampholensäureamid u. Isopropylheptanonsäurenitril. Das *Dihydrocampholennitril*, $C_{10}H_{17}N$, ist ein bei gewöhnlichem Druck unzers. destillierbares Öl, Kp. 225 bis 228°, D. 0,90904, n_D = 1,461 08, optische Drehung: +28° 53′, geht bei unvollständiger Verseifung in *Dihydrocampholenamid*, $C_{10}H_{19}ON$, über, krystallinische Blättchen, F. 143°, ll. in Chlf., A., Ä., Eg., wl. in Lg. Eine Lsg. von 1 g in 9 g absol. A. dreht im 10 Centimeterrohr +2,5°. — *Dihydrocampholensäure*, $C_{10}H_{18}O_2$ = Formel I., farbloses Öl, Kp_{22}. 160°, Kp. 258°, flüchtig mit Wasserdämpfen, D. 0,98048, n_D = 1,46277, optische Drehung: +28° 26′, ll. in A. u. Ä. Das NH_4-Salz, giebt

mit Pb- u. Cu-Acetat unl. Ndd., Ag-Salz ist l. in sd. W., Mg-Sulfat bewirkt keine Fällung. — *Dihydrocampholensäureäthylester*, $C_{12}H_{22}O_2$, obstartig riechendes Öl, Kp. 230°, optische Drehung +25° 33′. Die Dihydrocampholensäure ist wahrscheinlich identisch mit der Campholsäure von GUERBET (C. r. d. l'Acad. des sciences **119**. 278; C. **94**. II. 474).

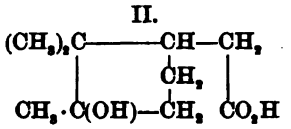
Bei der Oxydation der Dihydrocampholensäure mit verd. $KMnO_4$-Lsg. entsteht die *zweibasische Oxysäure*, $C_{10}H_{18}O_5$ = Formel II., rhombische Tafeln, F. 175°, wl. in w. Chlf., fast unl. in k. Chlf., l. in Ä. Diese S. bleibt bei dem Versuch, sie mit HNO_3 weiter zu oxydieren, beständig, bei der Oxydation mit K-Dichromat u. H_2SO_4 entsteht *Isocamphoronsäure*, $C_9H_{14}O_6$, F. 170°. — Als Nebenprod. bei der B. der S. $C_{10}H_{16}O_5$ entsteht eine *Säure*, $C_{10}H_{14}O_6$, rhombische Prismen, F. 198°, ll. in A., W., Ä., fast unl. in Chlf., welche auch bei der Weiteroxydation der S. $C_{10}H_{16}O_5$ mit $KMnO_4$ erhalten wird. — Bei der Oxydation der Dihydrocampholensäure mit HNO_3 entsteht Isocamphoronsäure.

Neben Dihydrocampholennitril bildet sich bei der Einw. von Luft auf Campherimin noch das *5-Isopropylheptanon-2-nitril-7*, $C_{10}H_{17}ON$ = Formel III., welches sich

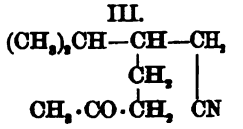
I.



II.



III.



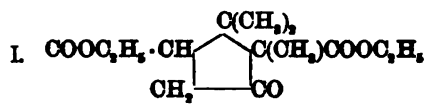
aus den nicht mit Wasserdampf flüchtigen Zersetzungsprodd. des Campherimins durch Ausäthern u. fraktionierte Dest. im Vakuum gewinnen läßt, Kp_{16}. 157°, D_{22}. 0,9402, n_D = 1,45129, addiert kein Br, spaltet mit unterbromigsaurem Natrium $CHBr_3$, bezw. CBr_4 ab. — *Semicarbazon des Isopropylheptanonnitrils*, $C_{11}H_{20}ON_4$, F. 135°. — Verseift man das Ketonnitril mit alkoh. KOH, so entsteht neben einer Ketomonocarbonsäure, welche ein Semicarbazon, $C_{11}H_{21}O_3N_3$, F. 158°, liefert, in der Hauptsache eine mit dem Ketonnitril isomere *Verbindung*, $C_{10}H_{17}ON$, quadratische Tafeln, F. 127°, sublimiert schon bei 98°, ohne zu schm., entfärbt in Eg. gel. $KMnO_4$. Diese Verb. hat schwach basische Eigenschaften, die salzsaure Lsg. giebt mit $AuCl_3$ ein Doppelsalz. Die Verb. giebt ein Semicarbazon, F. 214°. Beim Erhitzen mit SS. liefert die Verb. $C_{10}H_{17}ON$ ein carvonartig riechendes Öl (vielleicht i-Carvon). — Wird das Isopropylheptanonnitril mit verd. $KMnO_4$-Lsg. oxydiert u. die entstehende Nitrilsäure verseift, so wird *Isopropylglutarsäure*, $C_8H_{14}O_4$, erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1929—39. 9/7. [24/5.] Berlin.) HESSE.

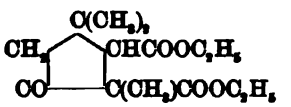
M. Guerbet, *Über die Santalene.* (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. Seite 97.) Das zur Unters. benutzte *ostindische Sandelholzöl* besaß die D°. 0,9871 u. nicht 0,9684, wie früher angegeben worden ist. Eine Lsg. von einigen Tropfen *α*- oder *β*-*Santalen* in 1 ccm Essigsäure färbt sich auf Zusatz von 1 oder 2 Tropfen H_2SO_4 johannisbeerrot. Die im Laufe einiger Stunden in Braun übergehende Färbung unterscheidet die Santalene von dem im westindischen Sandelholzöl durch DEUSSEN (Arch. der Pharm. **238**. 149; C. **1900**. I. 858) aufgefundenen Cadinen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 540—42. 20/6.) DÜSTERBEHN.

M. Guerbet, *Über die Santalole.* (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. Seite 97.) Die *Santalole* sind primäre AA.; Esterifizierungsgeschwindigkeit = 41,7 (*α*), 43,6 (*β*), Esterifizierungsgrenze = 68,5 (*α*), 69 (*β*). (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 542—44. 20/6.) DÜSTERBEHN.

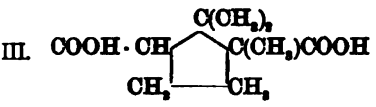
W. H. Perkin jun. und **Jocelyn Field Thorpe**, *Versuche über die Synthese der Camphersäure.* III. *Die Einwirkung von Natrium und Jodmethyl auf Dimethylbutantricarbonsäureäthylester.* Wird Dimethylbutantricarbonsäureester (J. Chem. Soc.

London **75**. 900; C. **99**. II. 833) in Toluol gel. und mit Natrium und dann mit Jodmethyl behandelt, so erhält man in guter Ausbeute einen *Ester* vom Kp_{12}. 168—170°, der nach der Analyse die Zus. $C_{14}H_{22}O_5$ hat. Nach seiner Bildungsweise muſs er eine der beiden Konstitutionen I. oder II. haben. Hat der Ester die Konstitution I.,





so muſs er leicht in eine S. von der Konstitution III. überführbar sein, und dies ist die von BREDT für die Camphersäure angenommene Konstitution. Reduziert man den Ester mit Natriumamalgam, so wird er quantitativ in eine sirupöse *Hydroxysäure* übergeführt, die bei langem Stehen krystallisiert. Die Analyse der S. u. des Silbersalzes zeigt die Formel $C_{10}H_{16}O_5$, u. die S. ist daher isomer mit Camphansäure. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 152. 29/6.) POSNER.



Heinrich Walbaum, *Über Zibeth, Jasmin und Rosen*. Der in der Parfümerie u. a. zuweilen auch bei der Fabrikation der Blütenpomaden angewandte *Zibeth*, bekanntlich ein Sekret der Zibethkatze (Viverra), giebt bei der Dest. mit Wasserdampf ein nach *Skatol* riechendes Destillationswasser. Durch Ausschütteln mit Ä., Versetzen des Verdampfungrückstandes der äther. Lsg. mit einer Lsg. von Pikrinsäure in Bzl. wurde ein rotes Pikrat erhalten, welches beim Zerlegen mit NH_3 u. Destillieren mit Dampf nach *Skatol* riechende Krystalle, F. 95°, lieferte. Ausbeute: 0,1%. Indol lieſs sich nicht nachweisen. Das von A. HESSE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2612; C. **99**. II. 994) in Jasminblütenöl nachgewiesene Indol kann daher nicht von etwaiger Parfümierung der Jasminpomade mit Zibeth herstammen. Eine mit Zibeth parfümierte Jasminpomade muſs dagegen Skatol in geringer Menge enthalten. — A. HESSE hat kürzlich (S. 98) dargelegt, daſs das Indol von der Jasminblüte erst nach dem Abpflücken gebildet wird. Eine analoge B. eines Bestandteils eines äther. Öls nach dem Abpflücken der Blüte hat Vf. bei Rosenblättern beobachtet. Extrahiert man getrocknete Rosenblätter, so erhält man in guter Ausbeute *Phenyläthylalkohol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, während das durch Dest. von frischen Rosen gewonnene *Rosenöl* nur wenig Phenyläthylalkohol enthält (vergl. auch v. SODEN u. ROJAHN, C. **1900**. II. 263 der Ref.). — Vf. will seine Unterss. noch mit gröſseren Mengen Material wiederholen u. insbesondere die Krystalle, F. 95°, mit synthetischem Skatol vergleichen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1903—5. 9/7. [19/6.] Leipzig. Lab. von SCHIMMEL & Co.) HESSE.

A. Seyewetz, *Zusammensetzung der Verbindungen des Fuchsins mit den ihrer Konstitution nach sauren Farbstoffen*. Die Zus. der durch Vereinigung eines sauren u. basischen Farbstoffes entstehenden Verb. ist nicht nur von der Natur der sauren oder basischen Gruppen dieser Farbstoffe, sondern auch von den chromophoren Gruppen derselben abhängig (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 842; C. **1900**. I. 911). Vf. hat zunächst die aus Fuchsin und sauren Farbstoffen entstehenden Verbb. untersucht. In allen Fällen tritt das Cl des Fuchsins mit dem K, Na oder NH_4 der sauren Farbstoffe aus. — Von Nitrofarbstoffen wurden untersucht: o-Nitrophenol, o-p-Dinitrophenol, Trinitrophenol (Pikrinsäure), Martiusgelb, Naphtolgelb S, Mononitroresorcin, Hexanitrodiphenylamin (Aurantia). Diejenigen Nitroderivate, welche nur NO_2- und OH-Gruppen, gleichviel in welcher Anzahl, enthielten, verbanden sich mit dem Fuchsin stets im äquimolekularen Verhältnis. Das Naphtol-

gelb S, welches aufserdem eine Sulfogruppe enthält, vereinigte sich mit 2 Mol. Fuchsin, das Hexanitrodiphenylamin, dessen 6 NO_2-Gruppen durch die Ggw. der NH-Gruppe abgeschwächt sind, mit 1 Mol. Fuchsin. — Aus der Klasse der Chinonoximfarbstoffe verband sich das Dichinondioxim (Chlorin) mit 1 Mol. Fuchsin, desgleichen das Alizaringelb A aus der Klasse der Oxyketonfarbstoffe. — Die Phtaleïne, von denen Uranin, Eosin u. Erythrosin untersucht wurden, vereinigten sich mit 2 Mol. Fuchsin. Demnach scheint sowohl die OH-Gruppe, als auch die COOH-Gruppe an der Salzbildung beteiligt zu sein. — Aus der Klasse der Rosolsäurederivate vereinigte sich die p-Rosolsäure mit 1 Mol., das Chromviolett mit 3 Mol. u. das Chromblau mit 1 Mol. Fuchsin. — Sämtliche untersuchten Farbstoffe aus der Klasse der Oxychinone: Alizarin, Alizarinrot S, Alizarinorange, Amidoalizarin und Alizarinblau, vereinigen sich mit 1 Mol. Fuchsin, gleichviel, ob NO_2-, SO_3H-, NH_2-Gruppen im Molekül enthalten waren oder nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1770—73. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

Oechsner de Coninck u. **Derrien**, *Über ein neues Derivat des Benzophenons.* Vff. haben die Einw. einiger SS., der indigoblauen und violetten Lichtstrahlen und des Sonnenlichtes auf das *Benzophenon* untersucht. Eine Lsg. des Benzophenons in wasserfreier Ameisensäure färbte sich im diffusen Lichte nach und nach dunkelgelb, im direkten Sonnenlichte rasch schwarzbraun. Lsgg. des Benzophenons in verd. oder kons. Essigsäure färben sich nur langsam schwach gelb. Das in verd. Essigsäure wl. Benzophenon löst sich im Laufe der Zeit unter dem Einfluſs der Sonnenstrahlen. Durch die Überführung in Mono- und Disulfosäure erleidet das Benzophenon keine Veränderung, auch nicht, wenn es trocken den indigoblauen oder violetten Sonnenstrahlen monatelang ausgesetzt wird.

3 g Benzophenon wurden in 60 ccm 95%ig. A. gel. und die Lsg. gleichmäſsig in drei Gläser verteilt, von denen das eine dem direkten Sonnenlicht, das zweite dem diffusen Licht ausgesetzt wurde, während das dritte im Dunkeln stehen blieb. Die in den beiden letzteren Gläsern enthaltenen Lsgg. blieben unverändert. Die den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzte Lsg. färbte sich vom zweiten Tage ab blaſsgelb und erreichte das Maximum ihrer Färbung nach 3 oder 4 Tagen, doch verschwand die Farbe jedesmal wieder, sobald die Sonnenbestrahlung aufhörte. Es begann sodann unter gleichzeitigem Auftreten eines starken Aldehydgeruches die Abscheidung weiſser, glänzender, lichtbrechender, lichtbeständiger Krystalle von der Zus. $C_{15}H_{12}O$, F. 182°, unl. in W. und k. A., wl. in sd. A., k. Ä., CS_2 und Lg., ll. in sd. Ä. — Vff. nehmen an, daſs die B. dieses Körpers in zwei Phasen verläuft. Zunächst sei 1 Mol. Aldehyd mit Benzophenon:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 + CH_3 \cdot CHO = H_2O + C_6H_5 \cdot C(CH \cdot CHO) \cdot C_6H_5,$$

und dann 1 Mol. A. mit dem Zwischenprod. in Rk. getreten:

$$C_6H_5 \cdot C(CH \cdot CHO) \cdot C_6H_5 + C_2H_5OH = H_2O + C_6H_5 \cdot C[CH \cdot C(O)(C_2H_5)] \cdot C_6H_5.$$

Eine Lsg. von Benzophenon in Methylalkohol scheidet gleichfalls unter dem Einfluſs der direkten Sonnenstrahlen schöne Krystalle vom F. 180° ab, ohne daſs jedoch die Lsg. den oben erwähnten Farbenwechsel zeigt. Eine alkoh. Lsg. von *Acetophenon* lieferte unter den gleichen Bedingungen eine durch W. fällbare Substanz, F. gegen 120°. Der Farbenwechsel in der alkoh. Lsg. trat nicht in der Regelmäſsigkeit, wie beim Benzophenon, auf, doch bildete sich auch hier Acetaldehyd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1768—70. [25/6.*] Montpellier. Chem. Institut d. Fakultät d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

Hermann Rey, *Zahlenstudien in der Naphtalinreihe.* Der Vf. hat berechnet, wie viele Mono-, Di-, Tri- bis Oktosubstitutionsprodd. des Naphtalins möglich sind;

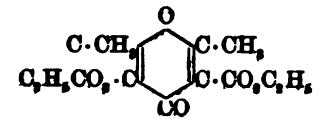
er findet, daß 10766000 verschiedene Naphtalinderivate denkbar wären, von denen wir bisher noch nicht $^1/_{100}$ % kennen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 1910—17. 9/7. [Juni.] Basel.) STELZNER.

R. Oliveri Tortorici, *Einige Notizen bezüglich des Dimethylpyrondicarbonsäureesters.* Bei der Reduktion des Dimethylpyrondicarbonsäureesters von CONRAD und GUTHZEIT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 19) mittels Zink und Salzsäure, resp. Natriumamalgam und Essigsäure entstand nicht der von PETRENKO-KRITSCHENKO und STANISCHEWSKY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 994; C. **96**. I. 1094) synthetisch erhaltene Dimethyltetrahydropyrondicarbonsäureester. Vielmehr bildete sich ein seiner Konstitution nach noch nicht klargestellter Körper von der Zus. eines Dimethyldihydropyrondicarbonsäureesters, $C_{12}H_{12}O_6$, dem aber nach seinem Verhalten gegen Semicarbazid, Ammoniak eine weit andere Formel zuzukommen scheint.

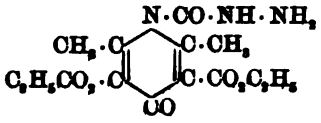
Experimenteller Teil. Reduktion des Dimethylpyrondicarbonsäureesters, a) mittels Zn und HCl, D. 1,27, b) mittels Natriumamalgam und überschüssiger Essigsäure. In beiden Fällen entsteht dasselbe Prod., ein schwach gelb gefärbtes, schweres *Öl*, $C_{12}H_{12}O_6$ (?), all. in organischen Solvenzien, unl. in W., mit Wasserdämpfen sehr wenig flüchtig. Giebt mit $FeCl_3$ eine intensiv rote Färbung; entfärbt in alkoh. Lsg. sogleich verd. $KMnO_4$-Lsgg. Reaktionsprodd. mit Brom, Benzoylchlorid, Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Semicarbazid etc. zu gewinnen, gelang nicht. NH_3 lieferte bei längerer Einw. Spuren eines krystallinischen N-haltigen, nicht näher untersuchten *Körpers*, F. 180°. Bei der Trockendest. im Vakuum der SPRENGEL'schen Pumpe liefert das Reduktionsprod. neben CO_2 und Äthylen (?) Acetessigester, identifiziert durch sein Kupfersalz. Danach könnte ihm die Formel I. zukommen, in der der Acetessigester gewissermaßen präformiert er-

I.

scheint. Jedoch lieferte der *Dimethylpyrondicarbonsäureester* selbst (II.) bei der Trockendest. ebenfalls Acetessigester, CO_2 und Äthylen (?). — Bei der Einw. von 1,2 g Semicarbazid in 3—4 ccm W. und 0,9 g geschm. Natriumacetat auf eine Lsg. von 2,7 des Pyronprod. in 7 ccm A. entstand ein *Kondensationsprodukt*, aus A. weiße Nadeln, F. 270° unter Gasentw., unl. in k., wl. in w. W., ll. in w. A. und Ä., l. in k. konz., w. verd. SS. (krystallisiert aus letzteren wieder unverändert aus). Der



II.

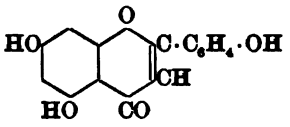


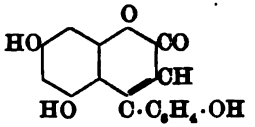
III.

Körper scheint nach seinem Verhalten, so auch gegen NH_3, kein eigentliches Semicarbazon, sondern vielmehr ein Pyridonderivat der Konstitution III. zu sein. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 514—25. 2/7. [April.] Palermo. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

J. Czajkowski, St. von Kostanecki und **J. Tambor**, *Synthese des 1-3-4'-Trioxyflavons (Apigenins).* Durch Kochen des Aplins, eines in der Petersilie vorkommenden Glykosids, mit verd. Schwefelsäure erhielt LINDENBORN (Dissertation, Würzburg, 1867) das Apigenin. Wie VONGERICHTEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 1121) feststellte, besitzt letzteres die Formel $C_{15}H_{10}O_5$ und liefert beim Schmelzen mit KOH Phloroglucin, p-Oxybenzoësäure, Ameisensäure und Oxalsäure, sowie Protocatechusäure. A. G. PERKIN (J. Chem. Soc. London **71**. 805; C. **97**. I. 653; II. 312. 495)

stellte dann die Tribenzoylverb., sowie einige Dialkyläther des Apigenins dar und konstatierte, daſs bei mäſsiger Einw. von KOH sich unter den Spaltungsprodd. auch p-Oxyacetophenon findet. Auf Grund dieser Thatsachen — abgesehen von der B. der Protocatechusäure — lieſs sich das Apigenin als 1-3-4′-Trioxyflavon (I.) ansprechen; die ebenfalls in Betracht kommende Formel II. ist zu verwerfen, da sie das Verh. des Apigenins beim Alkylieren nicht erklärt. — Das 1-3-4′-Trioxyflavon wurde wie

I. 

II. 

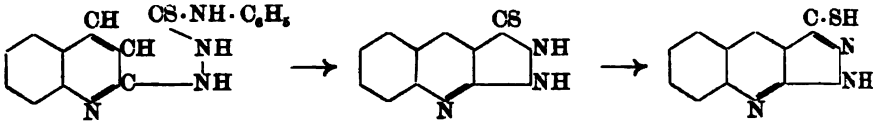
folgt synthetisiert: Durch etwa 12stündiges Erhitzen von 7,2 g *Anissäuremethylester*, $(CH_3O)^4 \cdot C_6H_4(COOCH_3)^1$, 4,2 g *Phloracetophenontrimethyläther*, $(CH_3O)_3^{3,4,6} \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_3$, und 0,5 g Na in 30 g Xylol auf 120° erhält man das *2-4-6-4′-Tetramethoxybenzoylacetophenon*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$; Tafeln oder Nadeln aus A.; F. 91°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. dunkelrot. — Erwärmt man das fein gepulverte Diketon kurze Zeit mit HJ der D. 1,7, so bildet sich das *1-3-4′-Trimethoxyflavon*, $C_{18}H_{16}O_5$; zu Rosetten gruppierte Nadeln aus A.; F. 156°; ll. in Bzl.; konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle gelb und erzeugt eine gelbliche, grünlich fluoreszierende Lsg. — Durch mehrstündiges Kochen des Trimethyläthers oder besser des Tetramethoxybenzoylacetophenons mit HJ der D. 1,96 bildet sich dann das *1-3-4′-Trioxyflavon*. Gelblich weiſse, zu Drusen oder Häutchen vereinigte Blättchen aus A.; F. 347°; in NaOH mit hellgelber Farbe ll.; konz. Schwefelsäure färbt die Kryställchen gelb und giebt eine gelbliche, sehr schwach grünlich, später bläulich fluoreszierende Lsg. — Triacetylverb., $C_{21}H_{16}O_8$. Seidenglänzende Nadeln aus A.; F. 181—182°. — 3-4′-Dimethoxy-1-oxyflavon, $C_{15}H_7O_2(OH)(OCH_3)_2$. Beim 3—4stündigen Kochen von 1 g 1-3-4′-Trioxyflavon mit 0,6 g KOH und 2 g Jodmethyl scheidet sich das wl. K-Salz als tief gelber Nd. ab; der freie Äther krystallisiert aus A. in gelblichen Nadeln; F. 170—171°; die schwach gelbe Lsg. in konz. Schwefelsäure fluoresziert grünlich. — Acetylverb., $C_{19}H_{16}O_6$. Nadeln aus A.; F. 193—194°. — *3-4′-Diäthoxy-1-oxyflavon*, $C_{15}H_7O_2(OH)(OC_2H_5)_2$, glänzende, zu Rosetten vereinigte Nadeln aus A.; F. 163—164°. — Acetylverb. Täfelchen aus Aceton; F. 148—149,5°. — Die gleichen Eigenschaften zeigte ein 1-3-4-Trimethoxyflavon, das aus dem Apiin- MERCK wie folgt gewonnen war: Zur Lsg. von 10 g des Materials in 1 l sd. W. wurde langsam so viel Salzsäure der D. 1,19 hinzugefügt, daſs eine klare Fl. entstand; hierauf wurde die Menge der S. auf 216 g erhöht und 3 Stdn. gekocht; längeres Kochen, wie es PERKIN vorschreibt, verschmiert das in gelben Flocken ausfallende Prod. Die lichtgelbe alkoh. Lsg. des letzteren lieferte beim Einengen ein bei 343° schm. 1-3-4-Trioxyflavon; die durch 2stündiges Kochen mit HJ (D. 1,96) gereinigte und aus A. krystallisierte Substanz schm. bei 347° und war mit dem synthetischen 1-3-4′-Trioxyflavon identisch. — Es ist somit erwiesen, daſs das Apigenin im wesentlichen aus diesem 1-3-4′-Trioxyflavon besteht; die B. von Protocatechusäure in der Kalischmelze erklärt sich durch eine Verunreinigung des natürlichen Apigenins; mit der Unters. dieses Körpers, dessen alkoh. Lsg. thonerdegebeizte Baumwolle stark gelb anfärbt, ist VONGERICHTEN beschäftigt. — Die Vff. beabsichtigen, nunmehr auch das Vitexin und Homovitexin, die Farbstoffe des Puriri, zu studieren.

Die Identifizierung des synthetischen mit dem natürlichen *Chrysin* wurde jetzt von FOCK durch den krystallographischen Vergleich der Methyläther vervollständigt. — Der Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2448 (C. **99**. II. 715) als Monobromprod. aufgefaſste Körper hat sich als *Dibrom-2-4-6-Trimethoxybenzoylacetophenon*, $C_{12}H_{16}O_5Br_2$,

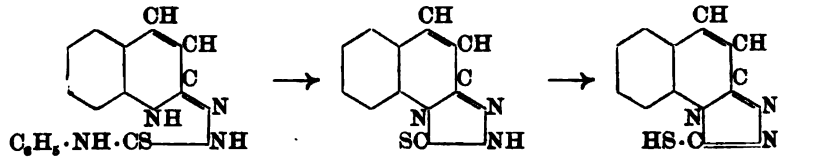
erwiesen; zu Rosetten vereinigte Nadeln aus Chlf.-Ä.; F. 132°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1988—97. 9/7. [23/6.] Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

W. Marckwald und **Erwin Meyer**, *Notiz über das Chinolinjodmethylat.* Die Rk. zwischen Chinolin und Jodmethyl tritt in der Kälte nur langsam ein, steigert sich aber bei Anwendung gröfserer Substanzmengen zu solcher Heftigkeit, dafs vor der Anwendung geschlossener Gefäfse dringend zu warnen ist, am besten arbeitet man in offenen Kolben an einem gut wirkenden Rückflufskühler. — Der von LA COSTE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 192) angegebene F. 72° kommt dem Hydrat $C_{10}H_{10}NJ + H_2O$ zu; das wasserfreie *Chinolinjodmethylat* scheidet sich aus abs. A. in Krystallen vom F. 133° ab, die beim Liegen an der Luft, sowie beim Umkrystallisieren aus W. oder verd. A. in das Hydrat übergehen. Aus letzterem bildet sich dagegen im Vakuum über Schwefelsäure die wasserfreie Verb. zurück. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1884. 9/7. [15/6.] II. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

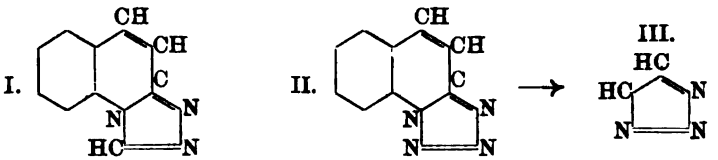
W. Marckwald und **Erwin Meyer**, *Über das α-Chinolylhydrazin und seine Derivate.* Wie bereits (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2496; C. **98**. II. 1133) angedeutet wurde, setzen sich α- und γ-Chlorchinolin mit Hydrazinhydrat bei ca. 150° um; aus dem *α-Chlorchinolin*, C_9H_6NCl, entsteht hierbei, neben dem *α-Chinolylhydrazin*, $C_9H_6N \cdot NH \cdot NH_2$, auch α-Hydrazochinolin. Die B. der letzteren Verb. wird jedoch sehr eingeschränkt, wenn man das α-Chlorchinolin mit der vierfachen Menge reinen Hydrazinhydrats 6 Stunden im Rohr auf 140° erhitzt. Aus dem Rk.-Prod. läfst sich durch sd. W. das α-Chinolylhydrazin ausziehen. Krystalle aus Bzl.; F. 134—135°; zll. in h. W., Bzl.; ll. in A., wl. in Ä., Lg.; reduziert Silberlsg. und FEHLING'sche Fl. — Pt-Salz, $(C_9H_9N_3)_2H_2PtCl_6$. Gelber, krystallin. Nd.; F. 170° unter Zers. — Pikrat, $C_9H_9N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe, verfilzte Krystalle; F. 187° unter Zers.; wl. — *Benzal-α-chinolylhydrazin*, $C_9H_6N \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, aus dem Hydrazin und Benzaldehyd in A.; gelbe, ll. Krystalle; F. 151°. — Pt-Salz, $(C_{16}H_{13}N_3)_2H_2PtCl_6$. Gelbe, wl. Krystälchen; F. 185—186°. — Dichromat, $(C_{16}H_{13}N_3)_2H_2Cr_2O_7$. Grünlichgelber, krystallin. Nd.; F. 220° unter Zers. — Pikrat, $C_{16}H_{13}N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Kryställchen; F. 198°. — *Oxal-α-chinolylhydraxidsäureäthylester*, $C_9H_6N \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$, bildet sich aus Oxalester und α-Chinolylhydrazin in k. A.; gelbe, federartig angeordnete Krystalle; F. 174—175°; ll. in h. A. — Das *Oxaldi-α-chinolylhydrazid*, $C_9H_6N \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_9H_6N$, entsteht dagegen durch Erhitzen der Reaktive in berechneter Menge auf 150°; krystallin., swl. Pulver; F. 251°. — *α-Chinolylsemicarbazid*, $C_9H_6N \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, wurde aus dem in der berechneten Menge verd. Salzsäure gel. Hydrazin und K-Cyanat gewonnen; Krystallwarzen; F. 202°; in h. W. zl. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{10}ON_4)_2H_2PtCl_6$. Dunkelgelber, krystallin. Nd. — Pikrat, $C_{10}H_{10}ON_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe, wl. Kryställchen; F. 189°. — Aus der Lsg. äquimolekularer Mengen Hydrazin und Phenylsenföl in 95%ig. A. scheidet sich das *1-α-Chinolyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $C_9H_6N \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, langsam in gelblichen Krystallen des Hydrats $C_{16}H_{14}N_4S + H_2O$, ab, die bei 106° schm., in sd. A. ll. sind u. bei 100° in die wasserfreie Verb. übergehen. Letztere erhält man direkt, wenn man die Rk. in wasserfreiem Bzl. vor sich gehen läfst; dunkelgelbe Krystalle aus Bzl.; F. 144°; geht beim Liegen an der Luft, sowie beim Lösen in verd. A. in das Hydrat über. — Pikrat, $C_{16}H_{14}N_4S \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Kryställchen; F. 168—169°; wl. in W., A. — Erhitzt man das Thiosemicarbazid einige Minuten auf 150°, so spaltet es Anilin ab und geht in eine farblose, wl. Verb. $C_{16}H_7N_3S$ über, die bei 261° schm. und schwach sauren Charakter besitzt. Unter Zugrundelegung der für das Thiosemicarbazid oben angenommenen Formel sollte sich die B. der neuen Substanz durch folgendes Schema wiedergeben lassen:



Ein solcher Verlauf der Rk. ist jedoch wegen der bekannten geringen Reaktionsfähigkeit der H-Atome des Pyridinrings wenig wahrscheinlich; es ist vielmehr anzunehmen, daſs die Anilinabspaltung mit der tautomeren Nebenform des Thiosemicarbazids vor sich gegangen ist:



Der bei 261° schm. Körper wäre dem zufolge als *Naphtriazolylmerkaptan* aufzufassen; hiermit stimmt gut überein, daſs er durch Erwärmen mit verd. Salpetersäure nach dem Verf. von WOHL u. MARCKWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 576; C. **89**. I. 514) leicht entschwefelt und in das *Naphtriazol* (I.) übergeführt werden kann, welches auch durch einstündiges Kochen des α-Chinolylhydrazins mit wasserfreier Ameisensäure darstellbar ist. Nadeln aus konz. wss. Lsg., die bei 175° schm. und bei höherer Temperatur teilweise unzers. sublimieren; ll. in W., A.; wl. in Ä., Aceton. — Nitrat, $C_{10}H_7N_3 \cdot HNO_3$. Krystalle aus W.; F. 202°. — Pt-Salz, $(C_{10}H_7N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Orangerote, wl. Kryställchen; F. 323°. — Dichromat, $(C_{10}H_7N_3)_2H_2Cr_2O_7$. Orangegelbes, swl., krystallin. Pulver; schwärzt sich gegen 300°, ohne zu schm. — Argentonitrat, $C_{10}H_7N_3 \cdot AgNO_3$. Kryställchen; F. 239° unter heftiger Zers.; l. in h. W.; ll. in Ammoniak; unl. in k. verd. Salpetersäure. — Mit salpetriger S. liefert das Naphtriazol keine Nitrosoverb., eine Thatsache, die ebenfalls dagegen spricht, daſs es ein Analogon des Indazols ist, als welches es anzusehen wäre, wenn es sich von der zuerst in Betracht gezogenen Formel der Verb. $C_{10}H_7N_3S$ ableiten würde. — Versetzt man die gekühlte essigsaure Lsg. des α-Chinolylhydrazins mit Na-Nitrit, so scheidet sich das *Naphtetrazol* (II.) als Krystallbrei ab. Dasselbe ist in sd. W.

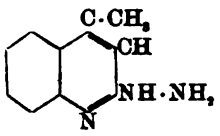


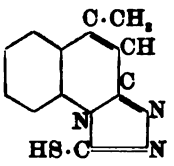
und Ä. wl., in h. A., Bzl., Aceton ll., schm. bei 157° u. verpufft bei der Berührung mit einem h. Draht. Von $KMnO_4$ wird es in essigsaurer Lsg. quantitativ zu *Tetrazol* (III.) oxydiert, bezw. primär zu einer Carbonsäure, die aber beim Kochen mit verd. Salpetersäure leicht CO_2 abspaltet.

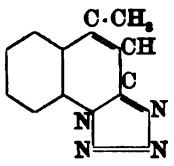
Das eingangs erwähnte *α-Hydrazochinolin*, $C_9H_6N \cdot NH \cdot NH \cdot C_9H_6N$, scheidet sich aus h. verd. Essigsäure in gelben wl. Krystallen vom F. 229° ab, die sich in der Wärme durch Oxydation leicht oberflächlich röten. — Chlorhydrat, $C_{18}H_{14}N_4 \cdot 2HCl$. Wl. Nadeln, die sich beim Waschen mit W. infolge geringer Dissociation gelblich färben. — Pikrat, $C_{18}H_{14}N_4 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, Gelbe Kryställchen; F. 244° unter Zers. — Von Reduktionsmitteln wird die Hydrazoverb. nur schwer angegriffen; durch Kochen der salzsauren Lsg. mit Zinkstaub gelingt es jedoch, sie in 2 Mol. *α-Amino-*

chinolin, $C_9H_6N \cdot NH_2$, zu zerlegen. Das Au-Salz des letzteren, $C_9H_8N_2 \cdot HAuCl_4$, gelbe, wl. Kryställchen, schm. bei 263°. — Durch Einleiten von N_2O_3 in die Lsg. des Hydrazokörpers in 50%iger Essigsäure erhält man leicht das *α-Azochinolin*, $C_9H_6N \cdot N : N \cdot C_9H_2N$, ziegelrote Blättchen, die bei 230—231° schm. und bei höherer Temperatur unzers. sublimieren; in h. A. und Mineralsäuren mit tief roter Farbe l.; durch Einw. von Zinkstaub u. Essigsäure zur Hydrazoverb. reduzierbar; die l. Salze werden von W. zerlegt. — Dichromat, $(C_{18}H_{12}N_4)_2H_2Cr_2O_7$. Braunroter, krystallin. Nd., schwärzt sich gegen 300°, ohne zu schm. — Pt-Salz, $C_{18}H_{12}N_4 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbe Kryställchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1885—95. 9/7. [23/4.*] II. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

W. Marckwald u. **M. Chain**, *Über das α-Lepidylhydrazin und das γ-Chinaldylhydrazin.* Die im folgenden beschriebenen Verbb. wurden wie die α-Chlorchinolinderivate des vorstehenden Ref. erhalten. — *α-Lepidylhydrazin* (I.) ließ sich durch fünfstündiges Erhitzen von α-Chlorlepidin mit der fünffachen Menge Hydrazinhydrat auf 150° darstellen; in h. A. und Bzl. sll. Krystalle, F. 145—147°. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{11}N_3 \cdot HCl$. In k. W. und konz. Salzsäure wl. Krystalle. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{10}N_6)_2H_2PtCl_6$. Gelbe Kryställchen. — *Benzylidenverbindung*, $C_{10}H_8N \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3$. Glänzende Krystalle aus A., F. 150°; ll. in h. A. — Dichromat, $(C_{17}H_{15}N_3)_2H_2Cr_2O_7$. Gelbe Kryställchen. — *Brenztraubensäureverbindung*, $C_{10}H_8N \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot COOH$. Kryställchen aus verd. Essigsäure, die 3 Mol. H_2O enthalten, bei 105° wasserfrei werden und in h. A. ll. sind; F. des wasserfreien Prod. 215°. — *α-Lepidylsemicarbazid*, $C_{10}H_8N \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Gelbe, swl. Krystalle aus viel A.; schm., rasch erhitzt, bei 215°. — *1-α-Lepidyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $C_{10}H_8N \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$; gelbe Kryställchen; ll. in h. A., Bzl. Liefert beim Erhitzen auf 180° unter Abspaltung von Anilin *Methylnaphtriazolylmerkaptan* (II.); Krystalle aus sehr viel A., die gegen 280° unter vorhergehendem Sintern schm.; das Na-Salz ist in konz. NaOH wl. — *Methylnaphtriazol* (III.). Krystalle, F. 207°; ll. in h. verd. Essig-

I. 

II. 

III. 

säure, A. — Das *α-Hydrazolepidin*, $C_{10}H_8N \cdot NH \cdot NH \cdot C_{10}H_5N$, das als Nebenprod. bei der Darst. des Lepidylhydrazins auftritt, ist auch durch Erhitzen von Lepidylhydrazin mit Chlorlepidin erhältlich; gelbe Kryställchen aus sehr verd. Essigsäure, F. 265—270°; swl. — Chlorhydrat, $C_{20}H_{13}N_4 \cdot 2HCl$. In k. W. wl. Nädelchen, die sich in Berührung mit W. infolge teilweiser Dissociation gelb färben. — Durch Zinkstaub u. Salzsäure ist die Hydrazoverb. glatt zu *α-Aminolepidin*, $CH_2 \cdot C_9H_5N \cdot NH_2$, reduzierbar; von N_2O_3 wird sie in essigsaurer Lsg. zu *α-Azolepidin*, $C_{10}H_6N \cdot N : N \cdot C_{10}H_8N$, oxydiert. Ziegelrote Blättchen aus viel A., F. 235°, wl. — Pikrat, $C_{20}H_{16}N_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Schmutzigrote Kryställchen. — Durch Kochen mit Salzsäure wird der Azokörper unter Entw. von Chlor zur Hydrazoverb. reduziert.

Durch fünfstündiges Erhitzen von *γ-Chlorchinaldin* mit dem dreifachen Gewicht Hydrazinhydrat auf 150° erhält man ausschließlich *γ-Chinaldylhydrazin*, $C_6H_4 < \begin{matrix} C(NH \cdot NH_2) : CH \\ N \text{———} C \cdot CH_3 \end{matrix}$; zu Sternchen vereinigte Aggregate aus W., F. 117 bis 118°; ll. in A., Ä., h. Bzl.; wl. in k. W. — Beim Abdampfen der salzsauren Lsg. scheidet sich das Monochlorhydrat, $C_{10}H_{11}N_3 \cdot HCl$, in Krystallen ab; fügt man dagegen zur alkoh. Lsg. des Hydrazins konz. Salzsäure, so fallen Kryställchen des

Dichlorhydrats, $C_{10}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$, aus, die rasch beim Erhitzen auf 100°, langsam im Exsikkator über Kali in das HCl-ärmere Salz übergehen. — *Benzylidenverbindung*, $C_{10}H_6N \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Gelbliche Kryställchen aus A., F. 161—162°; ll. in h. A. — Pikrat, $C_{17}H_{15}N_5 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Kryställchen, F. 130°. — *Brenztraubensäureverbindung*, $C_{10}H_6N \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot COOH$, gelbe Kryställchen aus Essigsäure, F. 197°; ll. in h. A. — *1-γ-Chinaldyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $C_{10}H_6N \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Phenylsenföl und γ-Chinaldylhydrazin in A., F. 139°; ll. in h. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1895—99. 9/7. [15/6.] II. Chem. Inst. der Univ. Berlin.) STELZNER.

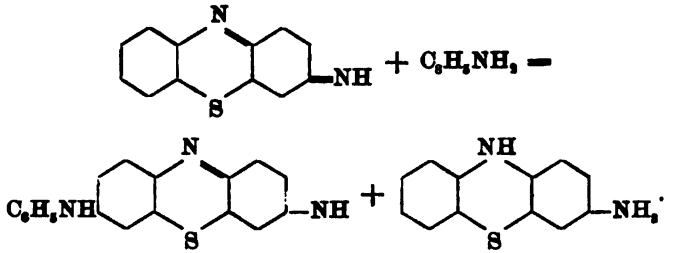
S. B. Schryver u. **F. H. Lees**, *Untersuchungen über Morphin.* Die Vff. haben gefunden, daſs die alkoh. Hydroxylgruppe im Morphin leicht ersetzbar ist, und beschreiben folgende Verbb.: *Chlormorphid*, $C_{17}H_{18}O_2NCl$. Durch Einw. von Phosphortrichlorid auf trockenes Morphin. F. 190° unter Zers., ll. in Chlf. u. Methylalkohol. — Chlorhydrat, $C_{17}H_{18}O_2NCl \cdot HCl$, u. Bromhydrat, $C_{17}H_{18}O_2NCl \cdot HBr$. Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid entsteht die *Monoacetylverb.* $C_{17}H_{17}O(OC_2H_3O)NCl$, F. 178—179°. *Bromomorphid*, $C_{17}H_{18}O_2NBr$, F. 170° unter Zers. Von sehr bitterem Geschmack, ll. in Chlf. und Bzl. Chlorhydrat und Bromhydrat krystallisieren mit 1 Mol. W. Bromomorphid entsteht auch durch Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure auf Morphin. Behandelt man Chlormorphid mit Zinn u. Salzsäure, so entsteht *Desoxymorphinchlorhydrat*, $2(C_{17}H_{19}O_2NHCl) \cdot 3H_2O$. Glänzende Nadeln. Linksdrehend. $[\alpha]_D^{27} = -140{,}3°$. Beim Erhitzen von Chloro- oder Brommorphid und ihrer Chlorhydrate mit W. tritt Zers. ein. Bromomorphid liefert das Bromhydrat einer mit Morphin isomeren Base. Diese nennen die Vff. *Isomorphin*. Isomorphin u. seine Derivate sind viel stärker linksdrehend, als Morphin u. seine entsprechenden Derivate. Die Salze des Isomorphins sind viel leichter l., als diejenigen des Morphins. Isomorphin hat den F. 246—247°, ll. in Methylalkohol, wl. in Ä., Chlf. und Bzl. Glänzende Nadeln aus h. W. In Methylalkohol ist $[\alpha]_D^{26} = -164{,}3°$. Für das Chlorhydrat, $C_{17}H_{19}O_2N \cdot HCl$, $[\alpha]_D^{25} = -150°$, für das Bromhydrat, $C_{17}H_{19}O_2N \cdot HBr \cdot H_2O$, $[\alpha]_D^{20} = -127{,}2°$ (wasserfreies Salz). *Jodmethylat*, $C_{17}H_{19}O_2NCH_3J$. F. 279° unter Zers. In wss. Lsg. ist $[\alpha]_D^{25} = -91{,}5°$. Morphinjodmethylat hat ebenfalls den F. 279°, aber $[\alpha]_D = -72{,}9°$. Durch Behandeln von Isomorphinjodmethylat in wss. Lsg. mit Silbersulfat und Bariumhydrat entsteht eine stark alkal. Lsg. des Hydroxyds, welche beim Verdunsten im Vakuum erst eine durchsichtige, schneeartige Krystallm. u. bei weiterem Trocknen einen festen, pulverisierbaren Rückstand liefert. Löst man diese Substanz in Methylalkohol, so reagiert sie nicht in der Kälte mit Jodmethyl, wohl aber in der Wärme, und liefert ein Jodmethylat, das all. in W. u. Methylalkohol, aber wl. in A. ist. $[\alpha]_D^{25} = -96{,}4°$. Diese Substanz ist nicht identisch mit Codeïnjodmethylat.

	Freie Base in Methylalkohol	Chlorhydrat in Wasser	Bromhydrat in Wasser
Morphin	$[\alpha]_D^{22} = -130{,}9°$	$[\alpha]_D^{26} = -111{,}5°$	$[\alpha]_D^{20} = -100{,}4°$
Chlormorphid . . .	$[\alpha]_D^{27} = -375{,}2°$	$[\alpha]_D^{21} = -313{,}7°$	$[\alpha]_D^{19} = -268{,}6°$
Brommorphid . . .	$[\alpha]_D^{25} = +65{,}6°$	$[\alpha]_D^{27} = +41{,}1°$	$[\alpha]_D^{25} = +39{,}5°$

(Proceedings Chem. Soc. **16**. 143—44. 29/6.) POSNER.

W. Schaposchnikow, *Über neue blaue Farbstoffe aus der Reihe der Thiazine.* Sie werden durch Einwirkung von primären, sekundären und tertiären Aminen auf Iminothiodiphenylimid erhalten. Dieses gewinnt man nach BERNTHSEN (LIEBIG's Ann. **230**. 73) aus Diphenylamin. Letzteres wird zu dem Behufe durch Schmelzen von Schwefel in Thiodiphenylamin übergeführt. Durch Nitrieren desselben mit HNO_3

von der D. 1,240 in der Kälte erhält man das *Mononitrodiphenylaminsulfoxyd* u. das *Dinitrodiphenylaminsulfoxyd*, welche Vf. auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in h. Eg. trennt. Das Dinitroderivat, sowie auch das Thiodiphenylamin sind in diesem Lösungsmittel leichter l. als das Mononitroderivat vom F. 259°. Durch Reduktion des letzteren mit Sn u. HCl und nachherige Oxydation mittels $FeCl_3$ gelangt man zum Iminothiodiphenylimid. Da es das Ausgangsmaterial zu einer Reihe neuer Farbstoffe bildet, so wird es vom Vf. näher charakterisiert. Das Zinnchloriddoppelsalz löst sich in W. mit rein roter Farbe, während das aus dem Diamidothiodiphenylamin entstehende Thionin sich mit violetter Farbe l. Dieser Umstand gestattet es, die Reinheit des Ausgangsmaterials zu prüfen. Das freie Imid ist eine starke Base, die sich in A. mit gelbbrauner Farbe l. und aus der Luft CO_2 anzieht. Analysiert wurde das Dichromat des Imidothiodiphenylimids, $(C_{12}H_9N_2S)_2Cr_2O_7$, und das Platinchloriddoppelsalz, $(C_{12}H_9N_2SCl)_2PtCl_4$. Das *Imidothiodiphenylimid* kann auch aus dem Thionin mittels Eliminierung einer Amidogruppe durch Diazotieren und Behandlung des Diazoprod. mit A. erhalten werden. Das Imidothiodiphenylimid und das Thionin geben entgegen den Angaben von KOCH u. BERNTHSEN kein Acetylderivat. Es reagiert mit Aminen schon in der Kälte. So giebt z. B. Anilin *Phenylthionin* nach der Gleichung:



Die sich bildende Leukoverb. wird rasch durch den Sauerstoff der Luft oxydiert, und das entstehende Imid reagiert mit weiteren Mengen des Amins.

Folgende Amine wurden bei der beschriebenen Rk. verwandt und gaben blaue Farbstoffe entsprechender Zusammensetzung:

a. Primäre Amine — Methylamin; Äthylamin; Benzylamin; Anilin; o-, m- und p-Toluidin; m-Xylidin; o-Anisidin; p-Phenetidin; o-, m-, p-Chloranilin; α- und β-Naphtylamin. Ferner folgende Verbb., die wie primäre Amine reagieren — Diamidoasobenzol; Benzidin; Dianisidin; Tolidin; m- und p-Amidoacetanilid; m-Toluylendiamin; Methyl-, Äthyl-, Benzyl-m-toluylendiamin.

b. Sekundäre Amine — Dimethylamin; Diäthylamin; Piperidin; Methylanilin; Äthylanilin; Äthyl-o-toluidin; Äthyl-α-naphtylamin; Benzyl-α-naphtylamin.

c. Tertiäre Amine — Trimethylamin; Dimethylanilin; Diäthylanilin; Dimethyl-o-toluidin; Dimethyl-p-toluidin. — Alle dargestellten Farbstoffe färben Seide, Wolle und tannierte Baumwolle blau mit violetter bis grüner Nüance. Die Farben sind licht-, säure- und waschecht.

Das *Phenylthionin* kann durch Einw. von überschüssigem Anilin auf das trockene Chlorzinkdoppelsalz des Imidothiodiphenylimids, auf die alkoh. Lsg. desselben, auf die alkoh. Lsg. des Imides oder der freien Base erhalten werden. In jedem Fall ist häufiges Rühren oder auch Durchleiten von Luft erforderlich. Die Salze des Phenylthionins krystallisieren, sind l. in h. W., A. u. Eg. und schmelzen ohne Zers. Durch Alkalien erhält man aus ihnen die Base, welche in Ä., Bzl. mit karminroter Farbe l. ist. Kons. H_2SO_4 giebt eine olivenfarbene Lsg.; die beim Verdünnen mit W. grün und dann blau wird. Die Salze haben meist Krystallwasser. Es wurden analysiert

das salzsaure Salz, $C_{13}H_{14}N_2SCl \cdot H_2O$; das Platinchloriddoppelsalz, $(C_{13}H_{14}N_2SCl)_2PtCl_4$; das bromwasserstoffsaure Salz, $C_{13}H_{14}N_2SBr \cdot H_2O$; das salpetersaure Salz, $C_{13}H_{14}N_2SO_4 \cdot H_2O$; das Dichromat, $(C_{13}H_{13}N_2S)_2Cr_2O_7 \cdot H_2O$. — Das *o-Tolylthionin* (I.) wird in analoger Weise gewonnen, wie das Phenylthionin. Die blaue wss. Lsg. der Salze hat eine grünliche Nüance. Analysiert wurde das salpetersaure Salz, $C_{19}H_{18}N_4SO_5 \cdot H_2O$. — Das *Dimethylthionin* (II.) wird durch Einw. eines Überschusses von Dimethyl-

I. $o\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} N \\ S \end{matrix} > C_6H_3{=}NH$; II. $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} N \\ S \end{matrix} > C_6H_3{=}NH$;

amin auf eine alkoh. Lsg. von Imidothiodiphenylimid als blauer Farbstoff mit violetter Nüance gewonnen. Zur Reindarst. wird das Prod. als Chlorsinkdoppelsalz ausgefällt. Der Farbstoff ist identisch mit dem von BERNTHSEN (LIEBIG's Ann. **251**. 91; C. **89**. II. 75) auf anderem Wege erhaltenen u. mit dem Gentianin der Firma J. R. GEIGY in Basel (Brev. français 180 478). Analysiert wurden das Platinchloriddoppelsalz, $(C_{14}H_{14}N_2SCl)_2PtCl_4$, und das Dichromat, $(C_{14}H_{13}N_2S)_2 \cdot Cr_2O_7 \cdot H_2O$. Das letztere zerfällt schon bei 80° an der Luft oder beim Kochen der wss. oder alkoh. Lsgg. mit SS. oder Basen unter Abscheidung der Dimethylamingruppe. Das freie Dimethylthionin löst sich in W. mit violettblauer Farbe, in Ä. mit orangegelber. In konz. H_2SO_4 ist es mit gelbgrüner Farbe l.; diese geht beim Verdünnen mit W. in grün und weiter in blau über. Der Farbstoff wird beim Kochen mit NaOH in *Dimethylthionolin* (III.) und *Thionol* (IV.) übergeführt.

III. $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} N \\ S \end{matrix} > C_6H_3{=}O$; IV. $HO{-}C_6H_3 < \begin{matrix} N \\ S \end{matrix} > C_6H_3{=}O$.

Das erstere bildet kupferfarbene Krystalle und ist in Alkalien unl., in A. ll. mit dunkelroter Fluoreszenz. In konz. H_2SO_4 erhält man eine violettblaue Lsg., in Chlf. eine karminrote mit feuriger Fluoreszenz. — Das zweite ist in Alkalien l. mit karminrote Farbe, die durch SS. in gelbrot übergeht. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 230—48. 11/6. Genf. Univ.-Lab. u. St. Petersburg. Lab. d. technol. Inst.) LUTZ.

A. Panormow, *Über die Einwirkung von verdünnten Säuren, Alkohol und erhöhter Temperatur auf Albumin.* Die Zus. des *Albumins* kann durch die empirische Formel $C_{144}H_{225}N_{37}S_2O_{50}$ ausgedrückt werden (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 306; C. **98**. II. 487). Säuren bilden mit Albumin Verbb. von verschiedenem Typus, je nach ihrer Temperatur. So kann die Zus. der *Verbindung* mit HCl durch die Formel $Alb \cdot 3HCl$, mit HBr durch $2Alb \cdot 5HBr$ und mit H_3PO_4 durch $Alb \cdot 2H_3PO_4$ ausgedrückt werden. Außer dieser Rk. bei der Einw. von verd. SS. geht, nach der Meinung des Vf., bei Temperaturerhöhung oder auch schon bei gewöhnlich Temperatur eine Poly- oder Depolymerisation vor sich. Das Erscheinen von Ndd. in wss. Lsgg. des Albumins beim Hinzufügen von Methyl- und Äthylalkohol erklärt der Vf. ebenfalls auf Grund seiner Unterss. durch Poly- oder Depolymerisation. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 249—52. 11/6. [12/1.] Kasan. Univ.-Lab.) LUTZ.

Physiologische Chemie.

H. Hérissey, *Über das Reservekohlehydrat des Samens von Trifolium repens.* Die Isolierung des Reservekohlehydrats aus den Samen von Trifolium repens wurde in gleicher Weise, wie bei den Luzerne- und Foenum graecum-Samen ausgeführt (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 731; C. **1900**. I. 822). Das Produkt bestand aus einem sehr leichten, weißen Pulver, welches farblose, dickflüssige, schwach opalisierende Lsgg. lieferte und in einer 1%igen, unter Zusatz von wenigen Tropfen

Natronlauge hergestellten was. Lsg. das $[\alpha]_D = +81{,}1°$ zeigte. 2,546 g des trockenen Prod. lieferten durch zweistündiges Erhitzen mit 100 ccm 2,5%ig. H_2SO_4 im Autoklaven auf 110° 2,419 g reduzierende Zucker, die zu 1,325 g aus Mannose und zu 0,844 g aus Galaktose bestanden. Das Reservekohlehydrat der Samen von Trifolium repens ist demnach ein *Mannogalaktan*, welches dem der Luzerne und des Foenum graecum sehr ähnlich ist. Durch die Seminase wird es, zum Teil wenigstens, in assimilierbare, reduzierende Zucker gespalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1719—21. [18/6.*] Lab. von BOURQUELOT.) DÜSTERBEHN.

Leon Marchlewski und **C. A. Schunck**, *Bemerkungen über die Chemie des Chlorophylls.* Die Vff. untersuchen das Absorptionsspektrum des unveränderten Chlorophylls und schließen, daß dies Spektrum charakterisiert wird durch drei Banden zwischen den Linien B und F und drei zwischen F und Kβ. Die Banden, die mit dem rohen Blätterextrakt erhalten werden, werden nur durch eine chemische Verb., Chlorophyll, nicht durch verschiedene Substanzen, hervorgebracht. Keine Lsg., die dies Spektrum nicht zeigt, kann Chlorophyll enthalten. Unverändertes Chlorophyll sollte bei der Einw. von Salzsäure sowohl Phylloxanthin und Phyllocyanin liefern. Die Vff. sind der Meinung, daß HARTLEY's „blaues Chlorophyll" nicht unverändertes Chlorophyll ist, sondern ein dem Alkachlorophyll nahe verwandtes Derivat, da sein Spektrum vollständig verschieden von dem des unveränderten Chlorophylls ist, und da es mit SS. Phyllotannin und seine Derivate, aber weder Phylloxanthin, noch Phyllocyanin liefert. Bezüglich der verschiedenen „Chlorophylle" wiederholten die Vff. die Arbeiten von HARTLEY und SORBY, welche die Existenz eines Farbstoffes neben Chlorophyll selbst und den Gliedern der Xanthophyllgruppe beweisen sollen. Sie finden jedoch, daß HARTLEY's „gelbes Chlorophyll" ein Gemisch dieses Farbstoffes mit Gliedern der Xanthophyllgruppe ist, und daß durch Entfernung der letzteren die Farbe grün wird. Der Name „gelbes Chlorophyll" ist daher unrichtig. Rohe Blätterextrakte enthalten demnach zwei grüne Farbstoffe, eigentliches Chlorophyll u. einen anderen, der nur in kleiner Menge vorhanden ist. Dieser zeigt rote Fluoreszenz u. ist charakterisiert durch ein Absorptionsband im Rot, das weiter teilbar ist, als das des wahren Chlorophylls. Die Vff. beschreiben eine Methode, nach der Chlorophyll fast frei von diesem grünen Farbstoff und den Gliedern der Xanthophyllgruppe erhalten wurde. Die Einw. von Brom auf Phylloporphyrin und Hämatoporphyrin ist sehr ähnlich, was die Vff. für einen neuen Beweis für die nahe Verwandtschaft dieser beiden Substanzen halten. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 148 bis 149. 29/6.) POSNER.

F. Stolle, *Zusammensetzung der finnischen Moosbeere.* Über den Saft der in Finnland in großen Mengen vorkommenden und sehr geschätzten Moosbeere (Vaccinium oxycoccum) sind bisher keine Unterss. bekannt geworden. Vf. isolierte aus dem von den Beeren abgepreßten Saft (D. 1,0373) den in den Früchten enthaltenen Zucker durch Behandlung mit ammoniakalischem Bleiessig, Entfernung des überschüssigen Bleies aus dem Filtrat durch H_2S und Eindickung der Zuckerlsg. im Vakuum nach der Entfärbung mit Knochenkohle. Der Zucker erwies sich nach Aussehen, D. und Drehung der 1%ig. Lsg., nach der mit FEHLING'scher Lsg. erhaltenen Kupfermenge und nach dem Verhalten des Osazons als reiner *Invertzucker*. Der ausgeschiedene Blei-Nd. wurde mit H_2S zerlegt und die erhaltene Lsg. mit Knochenkohle entfärbt und eingedickt. Der stark saure ölige Rückstand reduzierte ammoniakalische Silberlsg. und konnte durch Analyse und Verhalten des Kalksalzes und durch Herstellung der Phenylhydrazinglyoxylsäure als *Glyoxylsäure* angesprochen werden. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1900**. 609—10. Tölo Sockerbrucks Aktie bolag. Finnland.) MACH.

Oskar Lövinson, *Keimungs- und Wachstumsversuche an Erbsen in Lösungen von fettsauren Salzen.* Wie erwiesen, nehmen die Chlorophyllpflanzen, neben ihrer Assimilationsthätigkeit, durch die Wurzeln organische Körper auf und verarbeiten sie. Bei den bisherigen, hierauf bezüglichen Unterss. wurden die Pflanzen fast allgemein in mineralischen Nährlsgg. gezogen, denen die Lsg. des organischen Körpers zugesetzt war. Vf. verwendet Nährlsgg., die keine Mineralsalze, sondern nur fettsaure Salze enthalten und sucht auf diesem Wege Aufschluſs über die Nährfähigkeit der Fettsäuren zu erhalten. Mineralsäuren, bei deren gleichzeitiger Anwendung eine Reizwirkung der Fettsäuren nicht ausgeschlossen war, wurden gänzlich vermieden und demnach auch Schwefel und Phosphor in anderer Form gegeben. Es kamen in 3 Versuchsreihen Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure als K-, Ca-, Mg- und Fe-Salz zur Anwendung, Stickstoff wurde als fettsaures Ammon gegeben. Für Schwefel wurde als wenig schädlich für Pflanzenzellen Schwefelkohlenstoff gewählt, der durch Schütteln mit W. in genügender Menge zur Lsg. gebracht wurde. Phosphor wurde in wss. Lsg. (hergestellt nach BOKORNY durch Auflösen in CS_2, Vermischen mit Ä. und h. A., Eingieſsen in sd. W. und Wegkochen des Ä. und CS_2), und zwar in einer Verdünnung von 1 : 50000 gegeben. Die Giftigkeit dieser Phosphorlsg. nimmt nach BOKORNY schon bei 1 : 20000 wesentlich ab. Als Versuchspflanze diente die Erbse (Pisum sativum). Zur Vermeidung der Spaltpilz- und Schimmelbildung wurden die Nährlsgg. unter Reinigung der Gefäſse und Abspülen der Pflanzen mit dest. W. häufig erneuert und dadurch auch eine „Stagnation des Wassers" vermieden.

Durch Keimungsversuche sollte zunächst eine etwaige Diffusion der Lsg. durch die Zellhäute und ihr Einfluſs auf das Leben der Pflanzenzelle festgestellt werden. Auſserdem kam in Frage, ob die in den benutzten Nährlsgg. gekeimten Pflänzchen infolge von Anpassung späterhin in diesen Lsgg. eine bessere Entwickelung zeigten, als die in dest. W. gekeimten, worauf sich dann weitere Verss. gründen konnten. (Forts. folgt.) (Bot. Centr.-Bl. **83**. 1—12. 6/7. Charlottenburg.) MACH.

E. Gley und **P. Bourcet**, *Gegenwart von Jod im Blut.* Aus der vorliegenden Unters. geht hervor, daſs das Blut Jod als n. Bestandteil enthält, und zwar findet sich dieses Element in dem flüssigen Teil des Blutes, verbunden mit Proteïnsubstanzen. Jod ist also im Blut in einer analogen Form, wie in der Schilddrüse enthalten. Der Gehalt des Blutes an Jod schwankt beträchtlich, und zwar von 0,013 bis 0,112 mg pro Liter. Vff. werden weiter untersuchen, ob der Jodgehalt der Schilddrüse und des Blutes von der Ernährungsweise des Tieres abhängt, und ob der Jodgehalt des Blutes nach der Thyroidektomie zunimmt oder verschwindet, um auf diese Weise Aufschluſs über die Herkunft des Jods zu erhalten. Das Jod wurde nach der Methode von BOURCET (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1120; C. **99**. I. 1223) in je 1 l Blut von Hunden und zugleich in der Schilddrüse des betreffenden Tieres bestimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1721—24. [18/6.*] Chem. Lab. d. med. Fakultät u. Lab. d. allgem. Physiologie d. Museums.) DÜSTERBEHN.

Wl. Gulewitsch u. **S. Amiradžibi**, *Über das Carnosin, eine neue organische Base des Fleischextraktes.* Eine wss. Lsg. von LIEBIG'schem Fleischextrakt wurde mit Phosphorwolframsäure ausgefällt, der Nd. abgesaugt und in der Kälte durch Barythydrat zers., das Filtrat durch CO_2 von Baryt befreit, mit HNO_3 neutralisiert, mit $AgNO_3$ versetzt, der Nd. abfiltriert und das Filtrat nach dem Verf. von KOSSEL (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 179; C. **98**. II. 436) mit $AgNO_3 + Ba(OH)_2$ ausgefällt. Nach dem Zers. des so gewonnenen Nd. mit H_2S wurde die alkal. reagierende Lsg. mit HNO_3 neutralisiert; beim Einengen krystallisierte ein Nitrat $C_9H_{14}O_3N_4 \cdot HNO_3$ in zu sternförmigen Drusen vereinigten Nadeln aus; F. 211° unter Zers.; in W. mit

schwach saurer Rk. ll.; die Lsg. zeigt $[\alpha]_D^{20} = +22{,}3°$. — Die freie Base, das *Carnosin*, bildet in W. all. mkr. Nadeln, die unter Zers. bei 239° schm. Die stark alkal. reagierende wss. Lsg. giebt durch Kochen mit Kupfercarbonat mkr. hexagonale Krystalle (meist sechseckige Tafeln) der Zus. $C_9H_{14}O_4N_4Cu$, die sich bei etwa 220° zers., ohne zu schm. — In den Lsgg. der Silberverb. und des Doppelsalzes mit $AgNO_3$ zeigt das Carnosin grofse Ähnlichkeit mit dem Arginin, $C_6H_{14}O_2N_4$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1902—3. 9/7. [12/6.] Medizin.-chem. Lab. d. Univ. Charkow.) STELZNER.

Bernhard Schöndorff, *Der Harnstoffgehalt der Frauenmilch. Eine Erwiderung an Dr. W. Camerer.* CAMERER (Z. Biolog. **39**. 70.) hat sehr schwankende und niedrigere Zahlen als Vf. für den Harnstoffgehalt der Frauenmilch angegeben. Der Grund für die Differenz der Werte liegt in der Anwendung der KNOP-HÜFNER-schen Methode durch CAMERER, welche keine genauen Werte liefert. In Bestätigung seiner früher gefundenen Werte findet Vf. als Mittel in neuen Bestimmungen 0,0484 % Harnstoff in der Frauenmilch. (PFLÜGER's Arch. **81**. 42—47. 20/6. Bonn. Physiol. Institut.) SIEGFRIED.

Bernhard Schöndorff, *Burian und Schur: Die Stellung der Purinkörper im menschlichen Stoffwechsel. Eine Berichtigung.* BURIAN und SCHUR (PFLÜGER's Arch. **80**. 267; C. **1900**. II. 133) geben an, dafs nach SCHÖNDORFF der Wassergehalt der Nahrung von wesentlichem Einflusse auf die Harnsäuresekretion sei. Hiergegen zitiert Vf. aus seiner diesbezüglichen Arbeit (PFLÜGER's Arch. **46**. 22.) die betreffende Stelle, aus der hervorgeht, dafs das Wassertrinken keinen Einfluſs auf die Ausscheidung der Harnsäure hat. (PFLÜGER's Arch. **81**. 48. 26/6. Bonn. Physiol. Institut.) SIEGFRIED.

Medizinische Chemie.

V. Arnold, *Über Nachweis u. Vorkommen der Acetessigsäure in pathologischem Harn.* Die charakteristische Rk. der Acetessigsäure mit Diazoacetophenon, welche Vf. früher (Wien. klin. Wchschr. **12**. 541; C. **99**. II. 147) beschrieben hatte, führt man am besten in dem mit Tierkohle entfärbten Harn aus. Alte Harne, die eine einigermafsen deutliche LEGAL'sche Acetonrk. mit Nitroprussidnatrium zeigen, geben eine positive Diazoacetophenonrk. Die p-Diazobenzolsulfosäure (EHRLICH'sche Vorschrift aus Sulfanilsäure) bietet dafür keinen Ersatz; sie ist ungeeignet zum Nachweise der Acetessigsäure im nativen Harn. Die acetessigsauren Salze wirken sowohl auf Diazobenzolsulfosäure, als auf Diazoacetophenon anders ein, als Acetessigester (vergl. SPIETHOFF, Über EHRLICH's Diazork., Diss. **1884**. 12/8.; C. **84**. 851). Eine stärkere Lsg. eines acetessigsauren Salzes zu einer ziemlich starken wss. Lsg. reiner Diazobenzolsulfosäure zugesetzt, liefert eine primäre leichte Gelbfärbung, die auf Zusatz von NH_3 tiefrot oder dunkelpurpur wird. Dasselbe Reagens, mit Acetessigester zusammengebracht, führt zu einer orangeroten, von der vorigen verschiedenen Färbung; Überschufs von NH_3 verwandelt das Orangerot in reines Rot. Dagegen ist die mit Diazoacetophenon und NH_3 erhaltene Färbung bei acetessigsauren Salzen braunrot unter B. eines ebenso gefärbten Nd., bei Acetessigester ziegelrot unter B. eines hellziegelroten, feinkörnigen Nd. Die Ndd. l. sich übrigens in konz. HCl mit reiner purpurvioletter Farbe. Wird die frisch bereitete Diazoacetophenonlsg. so stark verd., dafs Zusatz von NH_3 keine Gelbfärbung hervorruft, u. versetzt man jetzt diese Lsg. mit einer Lsg. eines acetessigsauren Salzes, so bemerkt man zuerst eine vorübergehende Gelbfärbung, die in ein allmählich intensiver werdendes, dunkleres Purpurviolett übergeht, nach einigen Minuten verblasst und wieder gelb wird. Die verd. und mit NH_3 versetzte Diazoacetophenonlsg. erzeugt mit Acetessigester eine sogleich auftretende rotgelbe Färbung.

Auf Grund zahlreicher Unterss. gelangte Vf. zu dem Ergebnis, daſs eine Acetonurie eigentlich nicht zu Recht besteht, da in allen Fällen, in denen das Bestehen einer solchen (Ausscheidung präformierten Acetons) angenommen wurde, die auf diesen Punkt gerichtete Unters. die ausschlieſsliche Ggw. von Acetessigsäure im Harn erwies. Der die Acetonrkk. gebende Körper war stets die Acetessigsäure, neben welcher freies Aceton höchstens in Spuren nachweisbar war. Dies lieſs sich durch Ausschütteln des schwach alkal. gemachten Harns mit reinem Ä. feststellen; ein anderer Teil des Harns wurde derselben Behandlung in schwefelsaurer Lsg. unterworfen. Nur in Fällen intensiver Diaceturie waren im ätherischen Extrakte des alkalisierten Harns Spuren eines mit Nitroprussidnatrium reagierenden Körpers aufzufinden, während bei sog. Acetonurie die Rk. nicht eintrat. Dagegen gab in allen diesen Fällen die Unters. des ätherischen Extraktes des angesäuerten Harnes die Ggw. eines mit Nitroprussidnatrium reagierenden Körpers; die Rk. trat mit derselben Intensität ein, wie im entsprechenden nativen Harn. Die sog. Acetonurie beruht also auf Ausscheidung von Acetessigsäure (Diaceturie), deren Menge jedoch zu gering ist, um eine positive GERHARDT'sche Rk. zu liefern. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **21**. 417—23. Lemberg.) PROSKAUER.

Stoeltzner und **Salge**, *Über das Vorkommen von eigentümlichen Krystallen in den Knochen von mit Nebennierensubstanz behandelten rachitischen Kindern.* Die von den Vff. in mkr. Präparaten beobachteten Krystalle waren in A. wl., in W. verhältnismäſsig ll., besaſsen eine auſserordentliche Affinität zu Ag u. hatten eine Form, die von denen der Sperminkrystalle dem Aussehen nach nicht unterschieden werden konnte. (Berl. klin. Wchschr. **37**. 387—88. Berlin.) PROSKAUER.

S. Talma, *Zur Untersuchung der Säuresekretion des Magens.* Das Verf. beruht darauf, in den ausgespülten Magen des Kranken eine Fleischextraktlsg. einzuführen, also gärungsunfähige Substanzen hierzu zu verwenden. Eine Stunde darauf wird der Mageninhalt ausgehebert und die Acidität der Fl. bestimmt. (Indikator Phenolphtalein.) (Berl. klin. Wchschr. **37**. 406—7. Utrecht.) PROSKAUER.

F. Ransom, *Die Lymphe nach intravenöser Injektion von Tetanustoxin und Tetanusantitoxin.* Wird Tetanustoxin oder Tetanusantitoxin einem Tiere subkutan injiziert, so lassen sich diese bald im Blute nachweisen und verschwinden nach gewisser Zeit wieder aus dem Blute. Es sollte festgestellt werden, welchen Anteil die Lymphe an dem Transport des Tetanusgiftes, bezw. Antitoxins nimmt. Die Verss. an Hunden, bei denen die Lymphe aus dem Ductus thoracicus, das Blut aus der Arteria femoralis genommen wurde, ergab, daſs schnell ein beträchtlicher Teil des in die Blutbahn eingeführten Toxins und Antitoxins in die Lymphe übertritt. Das Toxin verteilt sich nach einer gewissen Zeit gleichmäſsig in Blut und Lymphe, verhält sich also wie die normalen anorganischen Bestandteile des Blut-Lymphkreislaufes, während das Tetanusantitoxin ebenso wie die eingeführten Proteïnstoffe vorwiegend im Blute bleibt. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 349—72. 916. [22/3.] Marburg. Abtlg. f. exper. Therapie d. Inst. f. Hygiene u. exper. Therapie.) SIEGFRIED.

A. Richaud und **R. Bonneau**, *Analyse einer Flüssigkeit aus einer Mesenterialkyste.* Die untersuchte Fl. hatte eine schleimige Beschaffenheit, D. 1,025, Rk. schwach alkal. und enthielt in %:

W.	Eiweiſsstoffe	Fett	Extraktivstoffe	Fester Rückstand	Asche (Sulfate, Carbonate, Chloride)
94,14	4,15	0,45	0,77	5,86	0,49

Die Eiweiſsstoffe bestanden aus Serin, Globulinen, Caseïn; ihren Hauptanteil machte eine schleimig M. aus, welche in ihren wesentlichen Rkk. dem Pseudomucin

glich, u. die man als identisch mit dem von der Gallenblase ausgeschiedenen Mucin ansehen kann. (J. Pharm. Chim. [6] **11**. 535—54. 1/6. [21/4.].) PROSKAUER.

G. Treupel und **A. Edinger**, *Untersuchungen über Rhodanverbindungen.* Das Rhodannatrium erlitt, subkutan angewandt, in den benutzten Dosen keine nachweisbaren Veränderungen im Organismus, wodurch es den Verlauf des tuberkulösen Prozesses wesentlich beeinflussen könnte. Es konnte monatelang Kaninchen einverleibt werden, ohne auf das Allgemeinbefinden der Tiere wesentlich einzuwirken. Die Schwefel- und N-Ausscheidung bei dem injizierten Tiere stieg deutlich gegenüber dem normalen u. erreichte bei dem doppelt injizierten Tier (täglich 0,1 g subkutan) gegenüber den einfach injizierten (täglich 0,05 g subkutan) einen wenn auch nicht direkt proportionalen, so doch fast konstant höheren Betrag. (Münch. med. Wchschr. **47**. 717—20. Freiberg i./B.) PROSKAUER.

Alonzo Englebert Taylor, *Beiträge zur Kenntnis der pathologischen Fette.* Vf. hat bei Katzen durch kantharidinsaures Natrium Nephritis erzeugt, dann die Fette in den erkrankten Organen untersucht und mit den Fetten der normalen Katzennieren verglichen. Es wurde gefunden:

	Normale Fette	Pathologische Fette
Schmelzpunkt der Fettsäuren	39,8°	34,7°
Säurezahl	6,8	12,9
Verseifungszahl	218,8	178,8
Ätherzahl	212	165,9
REICHERT-MEISSL-Zahl	5,7	3,6
Acetylzahl	14,2	22,5
Oleïngehalt in 1 g Extrakt	0,3006 g	0,496 g

(PFLÜGER's Arch. **81**. 131—37. Berlin. Friedrichshain. Chem. Abtlg. d. pathol. Anstalt d. städt. Krankenhauses.) SIEGFRIED.

C. Benda, *Eine makro- und mikrochemische Reaktion der Fettgewebsnekrose.* Zum Zwecke der histologischen Unters. hatte Vf. Stücke von nekrotischen Fettgewebsmassen nach der Härtung mit Formalinlsg. mit der sog. Neurogliabeize, einer Mischung von Kupferacetat-, Chromalaun- und Essigsäurelsg. imprägniert Das Präparat hatte sich nach 24stündiger Beize im Brütofen wie mit Grünspan überzogen. Die grüne Färbung rührte von fettsaurem Kupfer, das durch Einw. der Kupferlsg. auf fettsauren Kalk und Fettsäuren entstanden war, her. Die Krystalle haben die ursprüngliche Form vollständig bewahrt und sind durch und durch grün gefärbt. Da die Neutralfette durch Kupferacetat nicht gefärbt werden, ist die Rk. geeignet, mikrochemisch freie Fettsäuren nachzuweisen. Es gelingt somit, die ersten Anfänge der Nekrose als unabhängig von Entzündungsprozessen zu erkennen. (VIRCHOW's Arch. 161. 194—98. Berlin.) SIEGFRIED.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Carrington Bolton, *Prüfung von Mineralien mit organischen Säuren.* Der Vf. nimmt für sich das Verdienst in Anspruch, schon vor RICHARDS und POWELL (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 117; C. **1900**. I. 924) die Anwendbarkeit von Citronensäure zum Prüfen auf Carbonate entdeckt zu haben. (Journ. Americ. Chem. Soc. Mai; Chem. News **81**. 277. 15/6.) BODLÄNDER.

W. Muthmann, *Bemerkungen zu den krystallographischen Abhandlungen von*

G. Linck (s. a. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 881; C. **99**. I. 1061). LINCK glaubt, direkte Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Glieder einer Gruppe des periodischen Systems mit den DD., sowie den krystallographischen Konstanten ihrer Verbb. gefunden zu haben, welche aus dem Atomgewicht eines Elements der Gruppe, sowie aus den erwähnten physikalischen Gröfsen die Atomgewichte der anderen Glieder zu berechnen gestatten, und berechnet dementsprechend auch wirklich die Atomgewichte von K, Rb und Cs.

Vf. zeigt, dafs sich LINCK bei seinen Berechnungen in einem bedauerlichen Circulus vitiosus bewegt, indem die neben den Molekulargewichten in die Rechnung eingeführten Gröfsen durch die Rechnung selbst wieder herausgenommen werden.

Ebenso unrichtig ist LINCK's Vers., Axenverhältnisse noch nicht gemessener Modifikationen eines Elements zu berechnen, indem dieser hierbei von durchaus nicht miteinander vergleichbaren Proportionen ausgeht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1771 bis 1774. 25/6. [5/6.] München.) RUFF.

Giovanni d'Achiardi, *Larderellit der Suffionen von Toskana.* Von den Boraten der Suffionen Toskanas, wie *Larderellit, Lagonit, Bechilit, Borax*, ist anscheinend nur der Larderellit ein einheitliches Individuum der Zus. $(NH_4)_2B_{10}O_{16} + 5H_2O$, nur durch seinen Wassergehalt verschieden von dem von RAMMELSBERG beschriebenen *Ammoniumpentaborat*, $(NH_4)_2B_{10}O_{16} + 8H_2O$. Unter der Annahme, dafs die 5 Mol. W. einen integrierenden Bestandteil des Larderellits bilden, stellt Vf. für denselben eine Strukturformel auf. Beim Auflösen in W. und Umkrystallisieren der Lagg. unter den verschiedensten Bedingungen läfst sich der Larderellit niemals regenerieren; statt seiner entsteht meist das RAMMELSBERG'sche Pentaborat. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 342—45. 3/6.* Pisa. Mineralog. Univ.-Lab.) ROTH.

C. Reidemeister, *Über sogenannten Asbest.* Zu der Abhandlung von VAN DER BELLEN (Chem.-Ztg. **24**. 392; C. **1900**. I. 1237) bemerkt Vf., dafs im Handel als Asbest zwei mechanisch gleiche, sonst aber durchaus verschiedene Substanzen vorkommen. Die eine ist das Mineral Asbest mit 54—61% SiO_2, welche im Handel nur schwer zu haben ist. Die andere Substanz ist das Mineral Chrysotil; sie ist als faseriger Serpentin zu betrachten mit 41—44% SiO_2 und kommt in Schiffsladungen aus Canada. Diese zweite Sorte sollte durch einen geeigneten Zusatz, etwa Chrysotil- oder Canadasasbest, auch im Handel vom eigentlichen Asbest unterschieden werden. Sie ist zwar schwerer schmelzbar, aber von S. leichter angreifbar. (Chem.-Ztg. **24**. 537. 27/6.) WOY.

S. L. Penfield, *Über die Deutung von Mineralanalysen, eine Kritik neuerer Arbeiten über die Konstitution der Turmaline.* Vf. und H. W. FOOTE entwickelten (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **7**. 97; C. **99**. II. 490) eine Theorie über die Zus. der Turmaline, das Gleiche geschah durch F. W. CLARKE (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **8**. 111; C. **99**. II. 787) u. G. TSCHERMAK (TSCHERMAK's Mitt. **19**. 155; C. **1900**. I. 217). Da die entwickelten Ansichten erheblich differieren, übt Vf. an den Analysendeutungen der letztgenannten Autoren Kritik und gelangt zu folgenden Ergebnissen: Die neueren sorgfältig durchgeführten Analysen beweisen, dafs $SiO_2 : B_2O_3$: gesamten H sich nahezu wie 4 : 1 : 20 verhält, woraus die empirische Formel der Turmalinsäure $H_{20}B_2Si_4O_{21}$ abgeleitet wurde. Wenn einige Analysen ein abweichendes Verhältnis ergeben, so läfst sich das sehr gut mit den Schwierigkeiten der Analysen und der Unreinheit des verwendeten Materials erklären, jedenfalls sind unsere Kenntnisse der anorgan. Chemie noch nicht derartige, dafs, wie TSCHERMAK will, das Dreifache jener S., nämlich $H_{60}B_6Si_{12}O_{63}$, das unbedingt Richtige sein müfste. CLARKE's Angabe der S. $H_{20}B_2Si_4O_{21}$ gründete sich auf Analysen von RIGGS u. JANNASCH u. KALB, welche jedenfalls anders lauten würden, wenn sie nochmals angestellt würden. Da alle

Turmaline hinreichend viel W. enthalten, um in ihrer Konstitution die Annahme zweier Hydroxylradikale zu gestatten, kann es als wahrscheinlich, wenn nicht als absolut sicher gelten, daſs die S. eigentlich $H_{12}(OH)_2B_2Si_4O_{19}$ geschrieben werden sollte. Ferner zeigen alle Analysen, daſs wenigstens die Hälfte der H-Atome durch Al ersetzt sind, und da es angebracht ist, die zwei Hydroxylradikale mit den zwei Boratomen zu vereinen, so kamen eben Vf. und Foote dazu, alle Turmaline als Verbb. der Aluminiumborkieselsäure, $H_9Al_3(B\cdot OH)_2Si_4O_{19}$, zu betrachten. In dieser Säure ist die Massenwirkung von $[Al_3(B\cdot OH)_2Si_4O_{19}]$ so stark, daſs stets Turmaline resultieren, mögen die H nun durch drei-, zwei- oder einwertige Metalle ersetzt werden. Vf. hält dafür, daſs hiermit der Kern der Sache besser getroffen wird, als mit den Auffassungen von Tschermak und Clarke, durch die höchstens die starke Variabilität der Turmalinsubstanz illustriert wurde. (Am. J. Science, Silliman [4] **10**. 19—32. Yale University.) Hazard.

G. Tschernik, *Über die Zusammensetzung eines Gadolinits aus Batum.* Die Zus. des Minerals als Mittel aus drei Analysen ist folgende:

Y_2O_3	Er_2O	CaO	MgO	FeO	BeO	Nb_2O_5	TiO_2	CeO
28,38	11,01	0,53	Spuren	10,02	4,22	1,05	5,08	4,92

LaO	DiO	SiO_2	MnO	Al_2O_3	H_2O	Summe
4,86	4,99	22,20	Spuren	Spuren	0,73	98,87%.

Das Mineral hat groſse Ähnlichkeit in der Zus. mit den Gadoliniten von Ytterby und Hitterö und wird deshalb von den Vff. auch zu den Gadoliniten gezählt. Der Gehalt an Hb_2O_3 soll von einem anderen Mineral herstammen, das in dem Hauptmineral gleichmäſsig verteilt ist. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 252—66. 11/6. [25/2.] Iwangorod.) Lutz.

V. Goldschmidt, *Über Vanadinit (Endlichit) von Hillsboro, New-Mexiko.* Als Endlichit sind schwefelgelbe, bis 2 cm groſse, teils stengelige, teils dicktafelige Krystalle im Handel. Jannasch ermittelte für dicktafelige Krystalle die Werte unter 1., für dünnstengelige die unter 2. Beide Varietäten ergaben übereinstimmend D. 6,88.

	PbO	V_2O_5	As_2O_5	P_2O_5	$PbCl_2$	Summe
1.	69,30	17,66	2,60	0,35	9,98	99,89
2.	68,61	18,94	2,03	Sp.	9,73	99,31.

Formel: $3(PbO)_3V_2O_5 + PbCl_2 = 3Pb_3V_2O_8 + PbCl_2$. Ein geringer wechselnder Teil der V_2O_5 ist durch As_2O_5 ersetzt, eine Spur durch P_2O_5. Danach ist das Mineral Vanadinit. Bei der Analyse wurde das Pb zunächst aus der verd., freie HCl und einige Tropfen HNO_3 enthaltenden Lsg. des Minerals als Bleisulfat unter Verwendung von thunlichst wenig H_2SO_4 und A. gefällt. Wegen etwaigen Chlorbleies im Sulfat wurde letzteres vor dem Glühen mit einigen Tropfen verd. H_2SO_4 behandelt. Die so erzielte Trennung des Pb von As und V war vollkommen. Das As wurde aus dem Filtrat nach Verdampfung des A. ausgeschieden und endgültig in der Form von $Mg_2As_2O_7$ bestimmt. Der Glührückstand des Schwefelarsens besteht aus V_2O_5. Dieser kann direkt gewogen werden, oder das V wird aus einer besonderen Mineralmenge — nach Entfernung des Pb u. As aus der salzsauren Lsg. durch H_2S-Gas — ermittelt. — Die Messung ergab das hexagonale System u. pyramidale Hemiëdrie. Als wichtigste Formen ergaben sich: {10$\bar{1}$0} und {0001}, daneben wurden beobachtet: {11$\bar{2}$0}, {21$\bar{3}$0}, {10$\bar{1}$1}, {20$\bar{2}$1}, {50$\bar{5}$2}, {30$\bar{3}$1}, {11$\bar{2}$2}, {11$\bar{2}$1}, {21$\bar{3}$1}, schlieſslich als neu für den Vanadinit: {31$\bar{4}$0}, {51$\bar{6}$0}, {50$\bar{5}$4}, {40$\bar{4}$3}, {30$\bar{3}$2}, {50$\bar{5}$8}, {40$\bar{4}$1}, {41$\bar{5}$4} (?), {21$\bar{3}$2}, {32$\bar{5}$3}, {32$\bar{5}$2}, {52$\bar{7}$2}, {41$\bar{5}$2} (?). (Z. Krystall. **32**. 561—78. Heidelberg.) Hazard.

F. R. van Horn, *Über eine interessante Hornblende in einem Hornblendegabbro von Piemont.* In dem Hornblendegabbro bei Pavone, in der Nähe von Ivrea, Piemont, zeigt die Hornblende gute prismatische Spaltbarkeit, Zwillingsbildung nach {100}, graubraunen Strich, starken Pleochroismus u. den Auslöschungswinkel 14° 30′ bis 15° 30′. D^{17}. 3,217—3,222. Berechnet man in DITTRICH's Analyse 1. Fe_2O_3 als Al_2O_3, FeO als MgO u. K_2O als Na_2O, so findet man 2. u. kommt auf die Formel $H_{24}(Na \cdot K)_8Ca_{16}(Mg \cdot Fe)_{20}(Al \cdot Fe)_{16}Si_{50}O_{207}$. Diese Formel entspricht fast einem Orthosilikat, wenn nämlich Fe_2O_3 als Al_2O_3, FeO u. CaO als MgO, Na_2O u. K_2O als H_2O genommen wird, so erhält man 3 oder die Formel des Orthosilikats, $(H \cdot K \cdot Na)_2(Mg \cdot Fe \cdot Ca)_4(Al \cdot Fe)_2Si_4O_{16}$, dessen Zus. 4. angiebt. Die allgemeine Formel lautet demnach $R^{II}_5R^{III}_2Si_4O_{16}$. Diese Hornblende könnte als Syntagmatit plus einem normalen Orthosilikatmolekül betrachtet werden, nämlich $R^{II}_8R^{III}_2Si_4O_{16}$ (Hornblende) = $R^{II}_8R^{III}_2Si_3O_{12}$ (Syntagmatit) + $R^{II}_2SiO_4$.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	39,58	Sp.	14,91	4,01	Sp.	10,67	13,06	11,76	2,87	0,62	2,79	100,27
2.[1])	42,162	—	18,604		—	20,225		12,527	3,509		2,971	99,998
3.[1])	44,881	—	19,804		—	31,054			4,260			99,999
4.	46,15	—	19,61		—	30,76			3,46			99,98.

[1]) Auf 100 berechnet.

(American Geologist **21**. 370—74; Z. Krystall. **32**. 600—1. Ref. EAKLE.) HAZARD.

T. L. Watson, *Der Diabas von Chatham, Va.* Der Augit dieses Diabases kommt in grofsen Krystallen vor, ist ziemlich stark pleochroitisch. Auslöschungswinkel c : c = 47°. Zus. 1. Das Eisenoxyd wurde gänzlich als Fe_2O_3 bestimmt. $RO : R_2O_3 : SiO_2$ = 21 : 1 : 19. Eine Analyse des *Feldspats* desselben Gesteins gab 2.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O (a. d. Diff.)	Summe	D.
1.	48,83	4,41	10,01	20,51	17,11	—	100,87	3,232
2.	49,65	24,49	5,98	11,02	4,31	4,55	100,00	2,697.

(American Geologist **21**. 85—101; Z. Krystall. **32**. 601—2. Ref. EAKLE.) HAZARD.

W. H. Winchell, *Thomsonit und Lintonit vom Nordufer des Lake Superior. Thomsonit* wird aufser der Isle Royale am Terrace Point nahe Grand Marais, am Fallflufs als Umwandlungsprod. des Labradorits, am Poplarflufs, ostwärts der Porkbay und der Beaverbay, wo es den Hauptbestandteil eines Ganges im Anorthosit bildet, in Minnesota am Lake Superior gefunden. — *Lintonit* begleitet den Mesolith und Thomsonit vom Terrace Point, ist hellgrün und kommt als kleines Gerölle und innig gemengt mit Mesolith vor, Härte gleich der des letzteren. Als Zus. ermittelte Mifs LINTON 1., SPERRY 2.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	FeO	MgO	Summe
1.	40,21	30,21	10,37	4,06	0,49	13,75	0,40	—	99,49
2.	44,53	27,36	9,90	5,92	—	13,08	—	0,26	101,05.

Optische Axenebene nicht, wie beim Thomsonit, senkrecht, sondern parallel zur Faserverlängerung. Winkel der optischen Axen sehr klein. Brechungsvermögen geringer als beim Thomsonit, Doppelbrechung 0,017—0,018, gegenüber 0,028 beim Thomsonit. Fasern kurz, ihre Breite ungefähr $^1/_8$ der Länge. Am Terrace Point, auf der Isle Royale und bei Eclipsestrand, wo er Schichten um Mesolithaggregate bildet. (American Geologist **22**. 347—49. 1898; Z. Krystall. **32**. 602—3. Referent EAKLE.) HAZARD.

O. A. Derby, *Über die Entstehung der brasilianischen Diamanten.* Nach Vf.'s Ansicht repräsentieren wahrscheinlich die verschiedenen Thonschichten der São José da Chapada-Mine ursprünglich eine Gruppe von Phylliten von klastischer Entstehung, durchbrochen von Pegmatitgängen, die aus einem sauren Eruptivgestein bestanden. Die Verhältnisse sprechen für die Entstehung der Diamanten in diesen Phylliten mit dem eruptiven Pegmatit als mitwirkendem Agens; vielleicht ist der Kohlenstoff aus den Phylliten gekommen. Wenn ultrabasischer Gesteinstypus, Breccienstruktur und schlotartige Lagerstätten die Entstehung der Diamanten bedingen, so mufs man die brasilianischen Vorkommen in eine andere Kategorie stellen. (Journ. of Geology **6**. 121—46. 1898; Z. Krystall **32**. 603. Ref. Eakle.) Hazard.

J. H. Pratt, *Notizen über Mineralien aus Nord-Carolina.* Neben dem Weilsit (Z. Krystall. **28**. 581) wird namentlich *Chabasit* beschrieben, welcher jenen auf der Buck Creek Korund-Mine, Clay Co., begleitet. Die Krystalle sind sehr klein, durchsichtig bis weifs u. zeigen nur das Rhomboeder {100}, zuweilen als Durchkreuzungszwillinge mit *c* als Zwillingsaxe. Baskerville fand:

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	BaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	D.
48,05	19,68	2,00	7,22	0,18	0,23	4,34	3,35	18,00	100,08	2,147—2,203
46,15	20,74	2,00	6,92	0,24	0,22	4,10	3,35	16,30	100,02	2,203—2,244

$Al_2O_3 : SiO_2 : H_2O$ nahezu $1 : 4 : 5 \cdot Al_2O_3 : (R^{II},K_2,Na_2)O$ fast $4 : 5$.

Sr wurde nicht bestimmt. Die hohe u. wechselnde D. ist offenbar durch die wechselnde Menge des Ba und Sr im Molekül verursacht. (Journ. Elisha Mitchell. Sc. Soc. **14**. 61—83. 1897; Z. Krystall. **32**. 603—4. Ref. Eakle.) Hazard.

J. E. Wolff, *Das Vorkommen von gediegenem Kupfer von Franklin Furnace, N. J.* Ein grofses Erzstück aus dem Parkerschacht am North Mine Hill zeigt Blättchen und Tafeln von *Kupfer* in den aus Willemit, Calcit, Franklinit und Zinkoxyd bestehenden Erzmassen. Das Kupfer durchdringt die durch Druck hervorgebrachten Sprünge im Willemit und Calcit, daher ist seine Entstehungszeit offenbar später als die der Zinkerze. (Proc. Amer. Acad. Arts and Sc. **33**. 429—30. 1898; Z. Krystall. **32**. 604. Ref. Eakle.) Hazard.

S. H. Hamilton, *Das Vorkommen des Markasits in der Raritanformation.* Der Markasit kommt in dem Thonlager bei Sayreville, nahe New-Brunswick, N. J., in der Speerkiesform, begleitet von Pyritkonkretionen, vor. (Proc. Philad. Acad. Sc. **1898**. 485; Z. Krystall. **32**. 604. Ref. Eakle.) Hazard.

M. C. Whitaker, *Zusammensetzung des Pikrotitanits.* Der Pikrotitanit (Pikroilmenit) kommt als kleine schwarze Knötchen in einem Olivingestein vor. Zus. als Mittel mehrerer Analysen:

TiO_2	Fe_2O_3	FeO	MgO	SiO_2	H_2O	Summe	D.
51,923	12,825	23,704	12,056	0,535	0,498	101,541	4,44

Formel annähernd $MgO \cdot FeO \cdot 2TiO_2$. (Proc. Color. Sc. Soc. **1898**. 5. Febr.; Z. Krystall. **32**. 604. Ref. Eakle.) Hazard.

R. W. Raymond, *Notiz über Limonitpseudomorphosen von Holländisch Guyana.* Eigentümliche Pseudomorphosen von Limonit nach Pyrit kommen in dem Saramaccadistrikt vor. Es sind ziemlich grofse Würfel mit einer äufseren blafsroten Schicht und einem dunkelroten Kern. Das Innere ist gelegentlich ganz löcherig und enthält ein rötliches Pulver. Die äufsere Schicht hat nach Ledoux die Zus. 1. und

ist demnach eine Mischung von Thon und Limonit. Der Kern ergab die Zus. 2. und enthält eine Spur Gold.

	H_2O	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Summe
1.	5,90	30,44	17,70	42,90	96,94
2.	7,50	2,34	0,90	87,94	98,68

(Trans. Amer. Inst. Min. Eng. **28**. 235—39. 1898; Z. Krystall. **32**. 605. Ref. EAKLE.)
HAZARD.

Hj. Sjögren, *Fund von gediegenem Silber, Quecksilber, Amalgam und Zinnober in der Salagrube.* Die genannten Mineralien waren schon seit 100—200 Jahren von der Salagrube bekannt, in späterer Zeit jedoch nicht beobachtet; beim Arbeiten in höheren Niveaus wurden sie jüngst wiedergefunden. Das *Silber* kommt in einem grauen, feinkörnigen Dolomit als dünne Blätter, Körner oder Splitter, dagegen nicht krystallisiert vor. *Silberamalgam* kommt dagegen zum Teil in quecksilbergefüllten Drusenräumen im Dolomit als erbsen- bis bohnengroſse Krystalle vor. Es sind Kombinationen von {110}, {111}, {211}, {100}, deren Kanten oft abgerundet sind. Auſser wie erwähnt kommt *Quecksilber* als kleine Tröpfchen auf Gesteinsspalten vor. Der *Zinnober* bildet ausschlieſslich dünne Belege auf serpentinüberzogenen Gleitspalten. (Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **20**. 21. 1898; Z. Krystall. **32**. 611. Ref. EAKLE.) HAZARD.

M. Weibull, *Mineralogische Notizen.* Krystallisierter *Albit* von Nyberget, südl. Dalekarlien. Nuſsgroſse, fleischrote, orthoklasähnliche dicke Tafeln nach {010}, die keine genaueren Winkelmessungen gestatten. Keine Zwillingsbildung. Auslöschungsschiefe auf {010} 15°, auf {001} 3—4°, was mit einem zu 1,60 % bestimmten Ca-Gehalt kombiniert die Zus. $Ab_{12}An_1$ ergiebt.

Oligoklas in Chlorit von Nyberget. Ziemlich frisch, Ab_4An_1, dicke, unregelmäſsig begrenzte Tafeln nach {010}. Zwillingsbildung selten (nach dem Albitgesetz).

Ransätit von Ransäter, Wermland. Schliffe von dem Ransätit IGELSTRÖM's (Z. Krystall. **27**. 604) zeigten, daſs hier ein wesentlich durch Quarz, Pyroxen und Eisenglanz verunreinigter Mangangranat vorliegt.

An *Fluocerit* von Österby in Dalekarlien lieſs sich das Axenverhältnis $a:c = 1:1{,}06$ bestätigen. Schwache Doppel-, aber starke Lichtbrechung. (Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **20**. 50; Z. Krystall. **32**. 612. Ref. BÄCKSTRÖM.)
HAZARD.

M. Weibull, *Über einige Vestanåmineralien.* Der *Vestanit* BLOMSTRAND's ist, wie schon GROTH vermutete, zersetzter Andalusit. Schliffe zeigen einen frischen Kern von Andalusit, auſsen und an Spalten von Pyrophyllit umgeben. Die rote Farbe kommt von eisenhaltigem Pigment her.

In Kaolin eingebettete *Pyrophyllite* lieſsen den Winkel der optischen Axen für Na-Licht zu 64° in Glas messen u. gaben ihr gesamtes W. bei 600° ab; Vf. schlieſst sich deshalb der CLARKE'schen Formel H—SiO_3—Al—SiO_3 an.

Vom *Manganapatit* zu Vestanå wurden jetzt Krystalle gefunden, von denen einige klar und durchsichtig mit einem Stich ins Gelbgrüne waren. Beobachtet: {0001}, {10$\bar{1}$0}, 11$\bar{2}$0}, {10$\bar{1}$1}, {10$\bar{1}$2}, {20$\bar{2}$1}, {11$\bar{2}$1}. Es herrschen das Prisma {10$\bar{1}$0} und die drei Pyramiden erster Art vor. (Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **20**. 57; Z. Krystall. **32**. 612—13. Ref. BÄCKSTRÖM.) HAZARD.

J. Petrén, *Über den sogenannten „Wallerit".* Das Mineral wurde Ende der 60er Jahre in der Auroragrube bei Nya Kopparberget in sehr kleinen Mengen angetroffen und von BLOMSTRAND benannt und beschrieben. Vf. fand, daſs ein Teil ll. in k. HCl ist, ein anderer wird nur in h. S. gelöst, während ein dritter unl. ist. Die genauere chemische Unters. ergab, daſs kein einheitliches Mineral vorliegt, sondern

ein inniges, feinkörniges, mechanisches Gemenge von Covellin, Magnetkies, Hydrotalcit, Siderit, etwas Limonit und endlich Spinell. Von diesen sind Hydrotalcit Limonit und Siderit sekundär und gebildet der erste auf Kosten des Spinells und die beiden letztgenannten durch die Umwandlung des Magnetkieses. (Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **20**. 183; Z. Krystall. **32**. 613. Ref. Bäckström.) Hazard.

L. Mrazec, *Notiz über einen Jadeïtit von Piemont.* Ein grünes feinfaseriges Geschiebe mit der Fundortsbezeichnung „Piemont", Härte 6—7, D. 3,346:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Glühverl.	Summe
56,92	Sp.	18,74	5,73	Sp.	4,31	2,64	12,11	Sp.	0,25	100,70

Also ein Jadeït. Beigemengt sind Rutil und Zirkon in mkr. Krystallen. (Bull. soc. d. sc. de Bucarest-Roumanie **7**. 187—96. 1898; Z. Krystall. **32**. 623—24. Ref. Groth.) Hazard.

E. C. E. Lord, *Ganggesteine nahe Portland, Maine.* Die Analyse von barkevikitartiger *Hornblende* aus einem Camptonitgange ergab die Zus. 1., der *Anorthoklas* desselben Gesteines hatte die Zus. 2.:

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe	D.
1.	37,80	4,54	12,89	6,14	12,55	13,64	4,10	5,26	3,24	—	100,16	3,47
2.	57,34	—	20,79	2,88	—	4,27	0,16	8,09	4,17	2,66	100,36	—

(American Geologist **22**. 335—46. 1898; Z. Krystall. **32**. 602. Ref. Eakle.) Hazard.

A. Lacroix, *Prehnit als konstituierender Bestandteil metamorpher Kalksteine.* Durch das Thal von Bastan oder von Barèges (Hautes-Pyrénées) und dessen Seitenschluchten am Nordrand des Granitmassivs von Néouvielle sind die kontaktmetamorphen Kalke in höchst instruktiver Weise aufgeschlossen. Kommt man aus den intakten Kalken und nähert sich dem Massiv, so nehmen jene allmählich unter Beibehaltung ihres schwarzen Kohlepigmentes kleine Zoisite und Granatrhombendodekaederchen auf. Weiterhin erscheinen Orthoklase und Axinite, das Pigment nimmt ab und ist vollständig verschwunden, wenn die Kalke marmorartig krystallin geworden sind. Alsdann werden die sehr grofsen Granaten von Pyroxen, Epidot etc. begleitet, u. haben selbst die Hornsteine eine sehr hohe Krystallinität angenommen. In dieser Zone unmittelbar am Kontakt erscheinen auch die vom Vf. früher beschriebenen Axinitgesteine (Limurite). Schon die noch pigmentierten Kalke sind aufserordentlich reich an linsenförmigen Massen, welche auf Grund der mikroskopischen Unters. aus Prehnit, Zoisit und mitunter Calcit bestehen. Das erstgenannte Mineral erinnert sehr an die als Koupholith beschriebene Abart. In der kohlenstofffreien Zone finden sich lamellare Prehnitmassen mit Orthoklas vergesellschaftet. Die B. des Prehnits im metamorphen Kalk und seine Vergesellschaftung mit Grossular erklärt sich aus seiner chemischen Verwandtschaft mit dem letzteren, kann man ihn doch als das saure Salz $(SiO_4)_3Al_2Ca_2H_2$ eines Orthosilikats betrachten, welches neutral, $(SiO_4)_3Al_2Ca_3$, als Grossular auftritt. Wenn der Prehnit noch nicht als Kontaktmineral bekannt geworden ist, so hat das seinen Grund wahrscheinlich darin, dafs dieses saure Silikat Neigung haben wird, entweder in Zoisit oder in Grossular überzugehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 69—72.) Hazard.

Technische Chemie.

L. Schmelck, *Einfacher Apparat zum Abtreiben ohne Muffel.* Der App., welcher für Feinkapellen von ca. 9 g Gewicht eingerichtet ist, besteht aus zwei ineinander

gestellten runden Sandtiegeln (von der bekannten Marke: Battersea Morgan, England). Der äufsere Tiegel ist etwa 7,5 cm hoch und etwa 5 cm im inneren Durchmesser, der innere 6,5, bezw. 3,5 cm. Im Boden der beiden Tiegel ist ein Loch von ca. 2 cm im Durchmesser angebracht. In den Rand der Tiegel sind mittels einer Säge drei korrespondierende Kerben eingeschnitten zwecks Unterbringung eines der von dem Vf. konstruierten Dreiecke mit verschiebbaren Drähten (Chem.-Ztg. **20**. 407; C. **96**. II. 74), zwischen welchen die Kapelle anzubringen ist. Sollte diese Kapelle Neigung zum Bersten zeigen, so ist es vorteilhaft, dieselbe oben auf die drei zusammenstofsenden Drähte zu stellen. Man mufs beachten, dafs der obere Rand der Kapelle nicht über den Rand der Tiegel hinausragt. Die Entfernung zwischen der Öffnung der Gasbrennerlampe und dem unteren Rande des Tiegels soll 5—6 cm sein. Über der Kapelle ist auf einem Stativring eine Asbestschale (ca. 10 cm), mit der konvexen Seite nach oben gekehrt, anzubringen. Sobald sich das Blei auf der gut ausgeglühten Kapelle befindet, ist die Flamme anzuzünden u. die Asbestschale so tief zu senken, dafs dieselbe sich ungefähr 1 cm über dem oberen Rand der Tiegel befindet. Nach einigen Minuten ist das Blei geschmolzen und hat zu treiben angefangen, worauf die Schale bis auf ca. 2,5 cm über die Kapelle gehoben wird, in welcher Stellung sie bleibt, bis das Abtreiben fertig ist. Wegen des Bleirauches stellt man am besten den App. in einen Abzug. Das Abtreiben erfolgt in 15—20 Minuten. (Chem.-Ztg. **24**. 567. 4/7. Christiania.) Woy.

H. F. B. Schaefer, *Über Fabrikation von Sauerstoff.* Vf. bespricht die bisherigen Erfolge des Kassner'schen Verf. zur Gewinnung von Sauerstoff unter Verwendung bleisaurer Salze. Besondere Schwierigkeit machte es bisher, die dauernde Dichtigkeit der App. bei den in Anwendung kommenden hohen Temperaturen zu erhalten. Die Umwandlung des Plumbates durch CO_2 erfolgte nicht so glatt, wie gehofft wurde. Diese beiden Mifsstände hofft Vf. durch seine Vorschläge abgestellt zu haben. Immerhin bleibt das Verf. an das Vorhandensein von billigen CO_2-Quellen gebunden. (Chem.-Ztg. **24**. 564—66. 4/7.) Woy.

R. Fürth und **A. Stift**, *Bakteriose der Zuckerrübe.* Die früheren Unterss. der Vff. über diese Rübenkrankheit (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **1899**. 605; C. **1900**. I. 234) wurden durch die vorliegende Arbeit ergänzt und bestätigt. Aus zwei Rübenproben verschiedener Herkunft, die als bakterios erkannt worden waren, konnte der bereits früher isolierte Bacillus abermals isoliert, und durch Impfung gesunder sterilisierter Rüben mit diesem Bacillus eine in ihren Erscheinungen an die Bakteriose erinnernde Krankheit hervorgerufen werden. Die noch nicht völlig abgeschlossenen Unterss. lassen schon jetzt die Annahme zu, dafs dieser Bacillus an der Entstehung der Bakteriose grofsen Anteil nimmt, und dafs er dem Bacillus viscosus sacchari Kramer nahesteht, aber von diesem durch ausgesprochene Eigenbewegung, deutliche Sporenbildung, durch sein Gedeihen auf saccharatfreier Gelatine und sein aërobes und anaërobes Wachstum differenziert ist. (Sep. aus Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **1900**. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. des Zentr.-Ver. für Rübenzucker-Ind. in Öst.-Ung.) Mach.

F. Strohmer, **H. Briem** und **A. Stift**, *Rübensamenzucht mittels sogenannter Stecklinge.* Da die bisherigen Unterss. über die Samenzucht mit Hilfe von nicht vereinzelten Rüben, sog. Stecklingen, sich meistens auf die Bestimmung des Zuckergehalts und der Reinheit des Saftes der von diesen Samen stammenden Rüben beschränkten, versuchten Vff., durch eingehende chemische Unterss. Aufklärung darüber zu erhalten, ob die Samenzucht mittels Stecklingen im Vergleich zu der mit Normalrüben wesentliche Unterschiede für den Rübenbau, bezw. die Zuckerfabrikation mit sich bringt. Die Zus. der aus demselben Samen gezogenen Normal- u. Stecklings-

rüben, die auf gleichem Boden und unter gleicher Düngung und Pflege gewachsen waren, ist nach der Ernte in bezug auf Zucker, Eiweifs, N-freie Extraktstoffe, Rohfaser und Asche ziemlich gleich, dagegen enthielten die Stecklinge weniger nicht eiweifsartige N-Substanzen u. mehr Fett als die Normalrüben. Die im Wachstumsprozesse der Wurzeln jedenfalls eine sehr wichtige Rolle spielenden Eiweifs- und Fettsubstanzen haben wahrscheinlich in den ausgewachsenen Normalrüben ein späteres Stadium ihres Kreislaufs erreicht u. sind in stärkerem Mafse in nicht eiweifs-, bezw. nicht fettartige Stoffe umgewandelt worden, wie bei den in ihrem Wachstum gehemmten Stecklingsrüben. Hierin wäre dann der Grund für die thatsächlich beobachtete, gröfsere Lebensintensität, bezw. Wachstumsenergie zu suchen.

Nach der Überwinterung in Mieten war der Zuckerverlust der Normalrüben u. der der mittelgrofsen Stecklingsrüben der gleiche, während die kleinen Stecklinge einen gröfseren Verlust, dagegen aber eine verhältnismäfsig gröfsere Zunahme an N-freien Extraktstoffen aufwiesen. Da nach früheren Unterss. Strohmer's die Rübe bei der Aufbewahrung nicht nur zur Atmung, sondern auch zum Aufbau neuer, beim späteren Wachstum notwendiger Pflanzensubstanz Zucker verbraucht, dürfte letzteres bei den kleinen Stecklingsrüben weit mehr als gewöhnlich der Fall sein.

Die im folgenden Jahr in normaler Weise auf gleicher, sehr gut gedüngter Versuchsparzelle zur Samengewinnung ausgepflanzten Rüben zeigten nach der Aberntung der Samenknäuel in ihrer Zus. ein umgekehrtes Verhalten wie nach der Ernte im ersten Jahre. Bei diesen Pflanzen, die ihre Vegetationsaufgabe erfüllt haben, besafsen die Stecklingsrüben im Verhältnis zu ihrem gesamten N-Gehalt weniger Eiweifs und auch weniger Fett in der Trockensubstanz als die Normalrüben, was als Bestätigung der oben ausgesprochenen Anschauung gelten kann. Aus der sonstigen Zus. der Samenrüben folgt aufserdem, dafs auch sie, namentlich aber die Stecklinge, einer kräftigen Düngung bedürfen. An Samenknäueln lieferten die Stecklingsrüben im allgemeinen denselben Ertrag wie die Normalrüben; der Samen besafs keine schwächere Keimfähigkeit, enthielt aber in der Trockensubstanz weniger Eiweifs und Fett, eine Erscheinung, deren Aufklärung Vff. späteren Unterss. vorbehalten.

Die aus den beiden Arten von Samen unter gleichen Verhältnissen erwachsenen Rüben zeigten weder im Gewicht, noch in ihrer Zus. irgend welche Unterschiede, die für die Zuckerfabrikation von Bedeutung wären, so dafs bei gleichen Wachstumsbedingungen den von Stecklingssamen stammenden Rüben derselbe Wert zugesprochen werden mufs. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **1900**. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Zentr.-Ver. f. Rübenzucker-Ind. in Öst.-Ung.; Sep. v. Vf.) Mach.

Demichel, *Die Genauigkeit aräometrischer Ablesungen und die Berechnung der Dichte von Bierstammwürzen.* Vf. behandelt die Einflüsse, welche bei Verwendung von Aräometern die Einstellung des Meniskus beeinflussen, insbesondere bei alkoholometrischen Spindelungen. Hierbei können schon unwägbare Substanzmengen als Beimischung durch Beeinflussung der Oberflächenspannung der Fl. den Grad des Eintauchens der Spindel ganz merklich verändern, so z. B. genügt das Öffnen einer Ätherflasche in der Nähe der zu spindelnden alkoh. Fl. Ablesungen auf $^1/_{10}°$ Genauigkeit sind schon durchaus unsicher. Eine Teilung der Skala in $^1/_5°$ u. Schätzung der Zehntel ist völlig ausreichend.

Für Paris hat die vom Vf. behandelte Frage deshalb ein besonderes Interesse, weil neuerdings Biere mit weniger als 3,3° Stammwürze, also ein D. von weniger als 1,033, völlig steuerfrei bleiben. Da für amtlich geaichte Alkoholometer ein Fehler von 0,1° gestattet bleibt, bei der Ablesung selbst wiederum ein Fehler von 0,1° unterlaufen kann, so können bei Spindelung der alkoh. Destillate seitens verschiedener Beobachter die Fehler bis auf 0,4° steigen, entsprechend 0,27° Stammwürze. Da nun bei der Spindelung der Destillationsrückstände die gleiche Fehlermöglichkeit

besteht, so können Differenzen bis 0,54° Stammwürze gefunden werden. Deshalb müfste eine Abweichung um diese Gröfse gestattet bleiben. (Ann. Chim. ann. appl. **5**. 205—8. 15/6.) Woy.

F. A. Bühler, *Beitrag zur Kenntnis der Fabrikation der Essigsäure und des Acetons, sowie von Briketts aus Holzkohlen.* Vf. bespricht die Aufarbeitung des essigsauren Kalks an der Hand von Zeichnungen moderner Fabrikanlagen, sowie die Herstellung von Briketts aus Holzkohlenklein. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 637 bis 643. 26/6.) Woy.

Rowland Williams, *Über Maisöl.* Vf. kann die Mitteilung von Lewkowitsch bestätigen, dafs Maisöl zu den schwach trocknenden Ölen gehört. Sein Trocknungsvermögen ist nur so gering, dafs es Leinöl bei der Firnisfabrikation keinesfalls ersetzen kann. Erhitzt man Maisöl in dünner Schicht auf einem Uhrglase auf 100° C., so nimmt das Gewicht erst etwa 24 Stdn. lang zu, im Höchstfalle bis 1,5%, sinkt dann wieder und ist nach 3—4 Tagen geringer als das Anfangsgewicht. Bei dieser Behandlung wird auch die Schicht nach 2—3 Tagen fest.

Bei acht Proben eines Maisöles verschiedener Herkunft war $D^{15,5}$. 0,9244—0,9284, Verseifungszahl 186,2—190,7, Gehalt an freier S., als Ölsäure berechnet, 1,50—3,64%, Erwärmung beim Bromieren 23,2—23,7° C., Jodzahl nach Hübl nach 15 Stunden 120,85—127,27, nach Wijs nach 15 Minuten 122,21—128,02. Unverseifbares 1,46 bis 1,77%. Die nach Mc. Ilhiney bestimmten Bromzahlen blieben gegen die aus der Jodzahl berechneten um etwa 2% zurück. (The Analyst **25**. 146—47. Juni. [7/3.].) Woy.

Oskar Nagel, *Das Ruymbeke'sche Glycerinverfahren.* Die Seifenunterlauge, welche nicht mehr als 0,5—1% freies Alkali (als NaOH berechnet) enthalten darf, wird zunächst mit H_2SO_4 neutralisiert — einige Fabriken sättigen nach dem Am. Pat. 453137 einen Teil des Alkalis mit schwefelsaurem Eisenoxyd ab —, die Fl. filtriert und das Filtrat darauf unter vermindertem Druck in zwei Konzentrationsgefäfsen, und zwar im ersten auf 22° und im zweiten auf 28° Bé. konz. Bei dieser Konzentration scheidet die Fl. den gröfsten Teil der Salze aus. Man läfst die über der Salzm. stehende Fl. ab und bringt erstere auf ein Vakuumfilter. Jetzt wird die Lauge bei 60—65 mm Druck durch direkten Dampf von 9 Atm. erhitzt, wobei das Glycerin mit den Wasserdämpfen überdestilliert. Das Destillat wird im Vakuum bis zur D. 1,263—1,265 eingedampft, nochmals mit Wasserdampf destilliert und wiederum konzentriert. Das auf diese Weise gewonnene Glycerin entspricht in bezug auf D. und Chlorgehalt allen Anforderungen der Dynamitfabriken. Es kann ev. durch Behandlung mit Tierkohle wasserhell erhalten werden. (Österr. Chemiker-Ztg. **3**. 207. 1/5. New-York. D. S. Brown Co. Soap and Glycerine Works.) Düsterb.

Otto Rosauer, *Das Ruymbeke'sche Glycerinverfahren.* Vf. unterwirft, auf die Abhandlung von Nagel (vorst. Ref.) bezugnehmend, das Ruymbeke'sche Glycerinverf. einer eingehenden Kritik. Er empfiehlt die Seifenunterlauge nicht mit H_2SO_4, sondern mit Oleïn zu sättigen und die gebildete Seife in der Seifenfabrik weiter zu verarbeiten. Es wird hierdurch einerseits das freie Ätznatron rationell verwertet, andererseits der Salzgehalt der Unterlauge verringert. Ferner weist Vf. darauf hin, dafs es im Interesse des Fabrikanten liegt, eine zweite Dest. des Glycerins zu vermeiden. Ein nach dem Ruymbeke'schen Verf. konz. Rohglycerin enthält noch 18 bis 20 und mehr % anorganischer Salze und schäumt infolge dessen bei der Dest., wodurch das Destillat verunreinigt und eine zweite Dest. erforderlich wird. Um ein Überschäumen zu verhüten, mufs der Salzgehalt des Rohglycerins auf mindestens 10% herabgedrückt werden, was z. B. dadurch erreicht wird, dafs man der Lauge

vor dem Eindampfen Ferrosulfat (oder andere Metallsalze) u. Kalk in verschiedenen Verhältnissen zusetzt. Ersteres reifst nach der Neutralisation mit S. die verschiedenen schleimigen Verunreinigungen mit, letzterer dient zur Bindung der freien Fettsäuren, ev. bei Anwendung von H_2SO_4 zur Abstumpfung dieser.

Die von unl. $CaSO_4$, bezw. den unl. Kalkseifen abfiltrierte Glycerinlsg. liefert, nachdem sie im Vakuum auf die gewünschte Konzentration gebracht ist, unter Anwendung von mindestens drei Kühlern bereits durch eine einmalige Dest. ein für die Dynamitfabriken genügend reines Glycerin. — Vf. hält es schliefslich für empfehlenswerter, das im Vakuum abgeschiedene Salz nicht zu filtrieren, sondern zu zentrifugieren, weil dadurch ein viel trockneres Prod. gewonnen würde. (Österr. Chemiker-Ztg. **3**. 295—96. 15/6. [3/5.] Berlin.) DÜSTERBEHN.

Oskar Nagel, *Das Ruymbeke'sche Glycerinverfahren.* Vf. erwidert auf die Kritik ROSAUER's (vorst. Ref.) folgendes. 1. Die Neutralisation der Seifenunterlauge mit Oleïn ist deswegen unzweckmäfsig, weil dabei eine schlechte, völlig wertlose Seife gebildet wird. — 2. Bei der Neutralisation mit anorganischen SS. werden auch ohne Verwendung von Ferrosulfat völlig zufriedenstellende Resultate erhalten. Ein Überschäumen tritt nicht ein, wenn die Lauge vorher auf 28° Bé. (h. gemessen) konz. wurde. — 3. Ein gutes Vakuumfilter liefert ein ebenso trockenes Salz, wie die Zentrifuge. — 4. Mit Ausnahme derjenigen Anteile, welche sich in den ersten Vorlagen ansammeln, mufs das Glycerin beim RUYMBEKE'schen Verf. zum zweiten Male destilliert werden. (Österr. Chemiker-Ztg. **3**. 296. 15/6. [16/5.] New-York.) DÜSTERB.

Siegfried Jakobi, *Über die Erhöhung der Säureechtheit substantiver Färbungen durch Solidogen A.* Seitens der Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING wird ein möglicherweise den Benzylidenverbb. angehöriges Präparat, das Solidogen A, in den Handel gebracht, welches gestattet, die Säureechtheit der substantiven Färbungen wesentlich zu verbessern. Solidogen A stellt eine bräunlich-gelbe, ziemlich dickflüssige Lsg. dar von deutlichem Aldehydgeruch. Die Farbstoffe, deren Säureechtheit erhöht werden soll, z. B. Benzopurpurin-, Baumwollrot-, Diaminrot 4 B werden in gewöhnlicher Weise mit Salz und Soda gefärbt und hierauf in einer Lsg., welche ca. 5% Solidogen A und ca. 1% Salzsäure von 22° Bé., berechnet auf das Gewicht der Baumwolle, enthält, 30 Min. gekocht, in reinem W. tüchtig gespült, mit etwas verd. Sodalsg. zur Entfernung der S. von der Baumwolle gewaschen und nochmals im reinen W. gespült. Die erhaltenen Färbungen sind gegen 10%ige Essigsäure beim Kochen echt und nehmen einen schöneren Ton an. Die Solidogennachbehandlung mufs nach dem Ätzen vorgenommen werden. (Chem.-Ztg. **24**. 566. 4/7.) WOY.

Carl Hassack, *Beiträge zur Kenntnis der künstlichen Seiden.* (Schlufs von S. 226.) Im letzten Abschnitt seiner Abhandlung berichtet Vf. über vergleichende Bestimmungen der Dehnbarkeit und Festigkeit der Seiden im lufttrockenen und befeuchteten Zustande. Benutzt wurde bei diesen Unterss. die TECLU'sche Reifswage (Centralorgan f. Warenkde. u. Technol. **1**. 200). — Die Ergebnisse der ganzen Arbeit lassen sich in folgendem zusammenfassen. Alle z. Z. im Handel befindlichen künstlichen Seiden sind durch ihre gröfsere Dicke und sonstige mkr. Beschaffenheit leicht und sicher von den echten Seiden zu unterscheiden, ebenso voneinander, namentlich durch die Form der Querschnitte. Auch im polarisierten Lichte zeigen sich wesentliche Unterschiede. — Die Kollodiumseiden des Handels sind nicht vollständig denitriert. — Sämtliche künstliche Seiden quellen, je nach ihrer Herst., um $^1/_4$—$^3/_4$ ihrer Breite in W. auf. — Das Verhalten der künstlichen Seiden gegen Reagenzien ist im allgemeinen sehr verschieden von dem des Naturprod.; 40%ig., w. Kalilauge und alkal. Kupferglycerinlsg. lösen nur echte Seiden und Gelatineseide, während die

übrigen künstlichen Seiden ungel. bleiben. — In bezug auf Brennbarkeit gleichen die künstlichen Seiden im grofsen und ganzen der Baumwolle. — Der Feuchtigkeitsgehalt ist bei den künstlichen Seiden etwas höher, die Hygroskopizität bedeutend gröfser und die D., mit Ausnahme der Gelatineseide, um 10—11% höher, wie bei der echten Seide. — Die Bruchdehnung der künstlichen Seiden ist nur etwa halb so grofs, wie die der Maulbeerseide; die Gelatineseide hat sehr geringe Bruchdehnung und Festigkeit. In bezug auf Reifswiderstand übertreffen die echten Seiden die Kollodium- und Celluloseseiden in lufttrockenem Zustand um das Doppelte bis Dreifache, in befeuchtetem Zustand um das Fünf- bis Achtfache. Nach dem Trocknen besitzen alle Prodd. wieder dieselbe Festigkeit, wie vor dem Benetzen; die Festigkeit der gefärbten Kunstprodd. ist derjenigen der ungefärbten gleich. Der durch das Benetzen hervorgerufene Festigkeitsverlust der künstlichen Seiden ist ziemlich proportional ihrer Hygroskopizität und Quellbarkeit in W. — Die PAULY'sche Celluloseseide ist am gleichmäfsigsten, etwas widerstandsfähiger gegen chemische Agenzien und nicht wesentlich hygroskopischer, als echte Seide. (Österr. Chemiker-Ztg. **3**. 297—99. 15/6. [Dez. 1899] Wien. Handelsakademie. Lab. f. Warenkunde.) DÜSTERBEHN.

R. Zaloziecki u. **L. Gans**, *Über hochschmelzende feste Kohlenwasserstoffe aus den letzten Destillationsprodukten des Erdöls.* Aus den letzten Destillationsprodd. des Erdöls und seiner Rückstände lassen sich wohl definierte, krystallinische Körper abscheiden, welche von Paraffinen durchaus verschieden sind. Vff. geben eine Zusammenstellung der zu diesem Thema vorliegenden Arbeiten. So extrahierte PRUNIER einen KW-stoff, $C_{24}H_8$, F. 268° C., den er Carbopetrocen nannte, DIVERS u. NAKAMURA erhielten aus japanischem Petroleum einen KW-stoff der Formel $[C_4H_3]_n$, F. 280 bis 285°, neuerdings KLAUDY u. FINK (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **108**. 788; C. **1900**. I. 592) einen neuen KW-stoff Cracken $(C_4H_3)_6 = C_{24}H_{18}$, F. 308°, Kp. 500°, unter Zers. Vff. benutzten als Ausgangsmaterial die zum Schluls aus den Gasölblasen, den sog. Crackkesseln, übergehenden gelb- oder grünbraunen, schweren zähen Destillate, welche als Erdölharz bezeichnet werden, ca. 0,04% des Rohpetroleums ausmachen u. 0,50% S enthalten. Durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln erwies sich die M. als sehr kompliziertes Gemisch von KW-stoffen darunter Paraffin. Das durch Bzl. ausgezogen und gereinigte Erdharzpulver hatte 94,2% C u. 5,6% H. Durch aufserordentlich umständliche fraktionierte Extraktion und Krystallisation wurde der Rohpetrocen bezeichnete erste Auszug zerlegt u. zehn im Sinne der Schmelztemperatur einheitliche Fraktionen erhalten, F. 140—250° C. mit 94,4—91,8% C und 5,6—7,30% H. Sie würden am besten auf die Formeln $(C_3H_2)_n$ oder $(C_2H_2)_n$ stimmen.

Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eg. bildete sich kein Chinon, sondern nur CO_2. Vff. bestreiten hiernach das Vorhandensein aromatischer KW-stoffe im Ausgangsmaterial. Durch Salpetersäure werden Nitroverbb. nur in geringer Menge gebildet, dagegen saure und harzartige Prodd., jedoch nicht krystallisierend. Mit Pikrinsäure bilden die Fraktionen in Chlf. sich wieder leicht spaltende Doppelverbb. **Fraktion** 205° C. gab ein Pikrat, F. 138°, dicke rubinrote Säulchen. Durch Reduktion mit Na in Amylalkohollsg., feine Blättchen, F. 128—130° mit 91,60% C, 8,02% H. **Fraktion** 221,5° ergiebt ein Pikrat, F. 144°, braunrote Nadeln, ein Reduktionsprod., F. 185—188° mit 92,1% C u. 7,70% H. **Fraktion** 250,5° stimmt auf $C_{16}H_{10}$, giebt ein Pikrat, F. 178°, $C_{16}H_{10} \cdot C_6H_3(NO_2)_3O$, amaranthfarbige Nädelchen. In CS_2 bromiert Bromverb. $C_{15}H_9Br$, F. 276°, mit 30% Br. Reduktionsprod. $C_{15}H_{14}$, F. 177° mit 92,48% C und 7,33% H. Die allgemeine Formel der Fraktionen ist C_nH_{2n-20}. Diese vom Vf. als *Petrocene* bezeichneten Verbb. dürften eine neue bis jetzt unbekannte KW-stoffgruppe bilden, welche dem allgemeinen Typus der aromatischen Verbb. nicht angehört. Sie bilden sich erst während der Dest. der

letzten Petroleumrückstände, u. scheint ihre B. die n. pyrogene Rk. zu sein, während die ebenfalls schon beobachtete B. von aromatischen KW-stoffen, wie Anthracen etc., nur unter besonderen Bedingungen, hohem Überhitzungsgrad, langer Zeitdauer der Überhitzung u. a. eintritt. (Chem.-Ztg. **24**. 535—36 u. 553—57. 27/6. u. 30/6.) Woy.

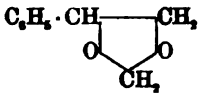
Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Organische Verbindungen, verschiedene. **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren, die Amidogruppe in Derivaten des α-Naphtylamins durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen.* Bei längerem Erwärmen von Derivaten des α-Naphtylamins mit wässeriger schwefliger S. oder deren Salzen in offenen oder geschlossenen Gefäfsen und darauf folgender Behandlung der entstandenen Verbindungen mit Alkalien wird die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt. Es werden zunächst unbeständige Zwischenprodd. gebildet, die beim Erwärmen mit Alkalien Ammoniak entwickeln. Durch darauffolgende Behandlung der erhaltenen Lgg. mit Mineralsäuren wird die schweflige S. ausgetrieben. Während diejenigen Abkömmlinge des α-Naphtylamins, bei denen die β_1- oder β_2-Stellung frei ist, vorzügliche Resultate liefern, werden weniger gute Erfolge bei denjenigen Derivaten erzielt, bei denen diese Stellungen substituiert sind. Die Patentschrift beschreibt die Darst. der *α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure* aus der *α_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure*, der *α_1-Naphtol-β_2-sulfosäure* aus der *α_1-Naphtylamin-β_2-sulfosäure*, der *α_1-α_4-Dioxynaphtolin-α_2-sulfosäure* aus der *α_1-Amido-α_4-naphtol-α_2-sulfosäure* und der *α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure* aus der *α_1-α_4-Diamidonaphtolin-α_2-monosulfosäure* (Patentbl. **21**. 523. DRP. 109122. 8/4. 99.)

Aktiengesellschaft für Teer- und Erdölindustrie, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Benzoësäure aus dem Steinkohlenteer.* Wie Krämer und Spilker (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 83) zeigten, war im Teeröl vorhandenes Benzonitril die Quelle für das von Schulze (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 615) im Phenolnatrium gefundene benzoësaure Natrium. In technisch brauchbarer Weise wird nun unter Benutzung dieser Beobachtung Benzoësäure dadurch gewonnen, dafs man die Leicht- und Mittelöle des Steinkohlenteers nach der Entfernung der vorhandenen Phenole (durch Auswaschen mit k., verd. Natronlauge) mit einem Überschufs von Natronlauge vom D. 1,4 oder anderen entsprechend konz. Alkalilaugen bis zur erfolgten Verseifung des Benzonitrils behandelt. Aus der alkal. Lsg. wird eine reine und völlig chlorfreie Benzoësäure gewonnen. (Patentbl. **21**. 566. DRP. 109122. 8/4. 99.)

Albert Verley, Curbevoie b. Paris, *Verfahren zur Darstellung von nach Jasmin riechenden Stoffen.* Durch Einwirkung von Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, auf *Phenylglykol* oder dessen Homologe bei Gegenwart von Schwefelsäure, entstehen ölige Produkte, die sich durch ihren Jasmingeruch auszeichnen. Die Substanzen besitzen wahrscheinlich acetalartige Zus.; so entspricht das aus Phenylglykol und Formaldehyd dargestellte Produkt der Formel:



Die Produkte zersetzen sich bei längerem Kochen mit angesäuertem W. in Phenylglykol und den entsprechenden Aldehyd. Das bei Einwirkung von Phenylglykol auf Formaldehyd erhaltene Produkt, welches als *Methylenphenylglykoläther* zu bezeichnen ist, ist ein leichtes, auf W. schwimmendes, farbloses Öl, Kp_{12}. 101°, Kp. 218°; D^0. 1,1334, von charakteristischem Jasmingeruch. Andere Körper dieser Klasse erhält man, wenn man die an der Seitenkette zwischen den beiden O-Atomen befindliche CH_2-Gruppe durch andere zweiwertige Radikale ersetzt. So wird beim Ersatz des Formaldehyd durch gewöhnlichen Aldehyd der dem vorhergehenden überaus ähnliche *Äthylenphenylglykoläther* als leichtbewegliches farbloses Öel, Kp_{12}. 103°, Kp. 222°; D^0. 1,062 erhalten. Bei Ersatz des Formaldehyds durch Isobutylaldehyd wird ebenfalls ein farbloses Öl, Kp_{15}. 126°, D^{15}. 1,0275, von der Zus. $C_{13}H_{18}O_2$, bei Anwendung von Isovaleraldehyd ein ebensolches Öl, Kp_{20}. 148°,

D^{18}. 1,0138, vom Geruch des Jasmins und des Pfirsichs von der Zus. $C_{18}H_{19}O_2$ erhalten. Wird an Stelle des Phenylglykols ein Homologes, z. B. das durch Verseifung des von SCHRAMM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 13321) beschriebenen *Mesitylstyroldibromid*, $(CH_3)C_6H_4 \cdot CHR_2 \cdot CH_2R_2$ durch Kochen mit wässeriger Pottaschelsg. erhaltene *Tolylglykol* (*Methylphenglykol*) verwendet, so erhält man das *Methylenacetal des Methylphenylglykols*, von nicht so sehr charakteristischem Jasmingeruch, ebenfalls ein Öl, Kp_{20}. 127°. (Patentbl. **21**. 523. DRP. 109 176 16/9. 98.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verf., zur Darstellung von o-Chlor-p-nitranilin.* Bei der Einwirkung von 2 Atomen Chlor auf 1 Mol. p-Nitranilin in mineralsaurer Lsg. bei niederer Temperatur entsteht dagegen ganz glatt Monochlor-p-nitranilin. Am besten leitet man Chlorgas in die konzentrierte salzsaure Lsg. der Nitrobase unter guter Kühlung von aufsen. Doch kann man auch andere Chlorierungsmittel verwenden, z. B. eine Lsg. von unterchlorigsaurem Natrium, langsam eingetragen. Während der Operation scheidet sich das Monochlor-p-nitranilin zum grofsen Teil aus. Man verdünnt schliefslich mit W. und filtriert das ausgeschiedene gelbe Prod. ab; durch einmaliges Umkrystallisieren, am besten aus 25%ig. Essigsäure, erhält man das reine o-Chlor-p-nitranilin vom F. 105°.

Von KOERNER ist zuerst versucht worden, Chlor in das p-Nitranilin einzuführen (Gazetta chimica 1874). Er erhielt hierbei harzige MM., in denen er Dichlornitranilin vermutete. Doch gelang es ihm nicht, diesen Körper zu isolieren. WITT hat später diese Vers. wiederholt (Ber. Dtsch. chm. Ges. **8**. 144) und gelangte dabei thatsächlich zu einem Dichlornitranilin vom F. 188°. Auch LANGER (LIEBIG'S Ann. **215**. 109) erhielt bei der Chlorierung von m- und o-Nitranilin nur Polychlorderivate. (Patentbl. **21**. 523. DRP. 109 189 21/7. 98.)

Christian Deichler, Nieder-Ingelheim a. Rh., *Verf., zur Darstellung von Additionsprodukten von Anthrachinon, Phenanthrenchinon, sowie deren Derivaten mit Phenolen.* Chinone mit kondensierten Kernen (Anthrachinon, Phenanthrenchinon) treten unter bestimmten Bedingungen mit Phenolen in Rk. Die Lsg. der beiden Komponenten in eisessigsaurer Lsg. mufs 4—6 Stunden lang gekocht werden, bis die Reaktion erfolgt; ferner ist es nötig, bedeutende Mengen von Kondensationsmitteln, wie konzentrierte Schwefelsäure oder entwässertes Natriumacetat hinzuzugeben hierdurch unterscheidet sich das Verf., von dem nach Pat. 108836 (vgl. C. **1900**. I. 1213) welches Farbstoffe unter Wasseraustritt liefert. Aus der intensiv dunkel gefärbten Lsg. lassen sich durch W. flockige oder ölförmige Prod. ausfällen, welche nach dem Erstarren und Umkrystallisieren in hellgelben Krystallen zu erhalten sind. Der Analyse zufolge erwiesen sie sich als Additionsprodukte der angewendeten Komponenten, so dafs die Vereinigung der Phenole mit Anthrachinon und Phenanthrenchinon ohne Wasseraustritt erfolgt. Die gleiche Reaktion läfst sich auf demselben Wege ferner mit den verschiedensten Derivaten des Anthrachinons und Phenanthrenchinons erzielen. Die mit Derivaten des Anthrachinons dargestellten Kondensationsprodukte oxydieren sich in alkalischer Lsg. an der Luft, und zwar werden die Lsgg. tief dunkel, und es fällt aus der Lsg. ein schwarzer Körper aus, welcher durch Reinigen und Umkrystallisieren nicht heller wird. Die Verbb. mit Phenanthrenchinon zeigen diese Eigentümlichkeit nicht. Es sind bis jetzt folgende Verbindungen dargestellt worden: *Phenoxyphenanthrenhydrochinon*, Phenol + Phenanthrenchinon, farblose Krystalle vom F. 204°, unl. in W., ll. in A. und Eg., liefert eine Diacetylverb. Resorcin + Phenanthrenchinon, gelbe Krystalle vom F. 215°, unl. in Wasser und Sodalsg., ll. in organ. Lösungsmitteln. Diacetylderivat. α-Naphtol + Phenanthrenchinon, F. 124° sonst wie vorstehend. α-Nitroanthrachinon + Resorcin, F. 194°, l. in W. und Eg., wl. in A. u. Ä. α-Nitroanthrachinon + Pyrogallol, F. 164°, l. in A. (Patentbl. **21**. 523. DRP. 109 344 25/12. 98.)

Schlufs der Redaktion: den 16. Juli 1900.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Carlstr. 11.

Ausserordentliche Preisermässigung.

Um mit den letzten Exemplaren schnell zu räumen, offeriren wir bis auf Widerruf:

Jahresbericht

über die Fortschritte auf dem Gebiete der

reinen Chemie.

Bearbeitet im Verein mit mehreren Fachgenossen und herausgegeben von

Prof. **W. Staedel.**

9 Jahrgänge: 1878—81 in 9 starken Bänden,
soviel als erschienen.

Anstatt des Ladenpreises von 112 Mark für **36 Mark.**

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von:

G. A. Hagemann

Studien über das Molecularvolumen einiger Körper.
58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1.20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.
12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0.60.

Ueber Wärme- und Volumänderung bei chemischen Vorgängen.
16 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0.60.

Die chemischen Kräfte.
23 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0.80.

Die Aggregatzustände des Wassers.
11 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0.60.

R. Friedländer & Sohn in **Berlin**, NW. 6, Carlstr. 11.

Lager-Cataloge: **Chemie: No. 412, 413, 414.**

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikalische Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
Physiologische Chemie. Agricultur - Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.
Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gähr.-Chemie.

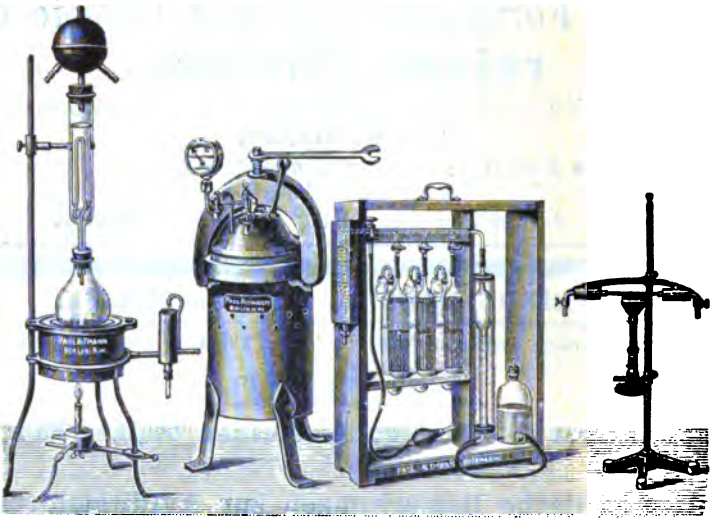
Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Schutz-Brillen.

Stroofsche Normal-Schutzbrille D. R. G. M. 120381/82 in den Berufsarten angepasst. Muster in Blechgehäuse mit Blech-Etui gegen Nachn. Mk. 1.40 in Baar.

Universal-Schieber-Schutzbrille D. R. G. M. 132601 u. D. R. P. a. für grossen Widerstand etc. gegen Einsend. v. Mk. 1.70, für Rauch, Staub, gift. Gase etc. gegen Mk. 2.70 in Baar.

J. G. Eisel jr., Griesheim a. M.

Preisgekrönt vom Verband der deutschen Berufsgenossenschaften. In Leipzig mit der silbernen, in Hannover mit der goldenen Medaille ausgezeichnet.

Cannstatter

Misch- Knetmaschinen- u. Dampf-Backofen-Fabrik

Werner & Pfleiderer

88 höchste Auszeichnungen

Patente überall.

Cannstatt (Württbg.) London, Berlin * Wien * Paris * Moskau Saginaw U.S.A.

Complete Einrichtungen für Lebensmittel und Chemie

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 6.
S. 361–408.

Chemisches Central-Blatt.

1900. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in **Leipzig**, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Haepcke in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. Stephan Meyer, Additivität von Atomeigenschaften 361. — Hans Friedenthal, Über die Genauigkeit von Messungen der Gefrierpunktserniedrigung etc. 361. — Otto Schönrock, Abhängigkeit der spezifischen Drehung des Zuckers von der Temperatur 361. — J. Barnes, Über die Leitfähigkeit etc. wässeriger Lösungen, die Kaliumchlorid und Kaliumsulfat enthalten 362. — Strasser und Gahl, Gaspolarisation im Bleiakkumulator 362. — J. Livingston R. Morgan und W. A. Duff, Chromelement zur Gleichrichtung von Wechselströmen 362.

Anorganische Chemie. Angelo Angeli und Francesco Angelico, Über die Nitrohydroxylaminsäure 362. — F. Fittica, Umwandlung von Phosphor in Arsen etc. 363. — Besson, Über die niederen Oxyde des Phosphors 363. — H. Ebert und B. Hoffmann, Über die Phosphoreszenz des Phosphorpentoxyds 364. — William Crookes, Radioaktivität von Uranium 364. — D. Gernez, Unterss. über die Dämpfe, welche die beiden Arten des Merkurijodids bilden, und über die Temperatur ihrer wechselseitigen Umwandlung 365. — Ernst Cohen, Die vermeintliche Identität des roten und gelben Quecksilberoxyds 365. — E. Divers u. T. Haga, Die Zersetzung von Hydroxyamidosulfaten durch Kupfersulfat 365. — Oechsner de Coninck, Löslichkeit des Cuprichlorids 365. — Allen Rogers und F. H. Mitchell, Darstellung von blauem Molybdänoxyd etc. 366.

Organische Chemie. John Wade, Die Konstitution des Cyanwasserstoffs 366. — C. Harries, Über Oxydation von Oximen ungesättigter Verbb. 366. — G. Schroeter und M. Peschkes, Neue Hydroxylaminabkömmlinge der Ameisensäure 367. — W. Trevor Lawrence, Die Kondensation von α-Bromisobuttersäureäthylester mit Malonsäureäthylester etc.: α-Methyl-α'-isobutylglutarsäure 368. — W. L. Lawrence, Methylisoamylbernsteinsäure 370. — J. Mac Crae und T. S. Patterson, Die Mono- und Diacetyl- und Phenacetyldiäthyltartrate 370. — Henry E. Armstrong u. S. S. Napper, Benzol-o-disulfonsäure 370. — Henry E. Armstrong, Phenylacetylchloramin etc. 371. — Ida Smedley, Benzylanilinsulfonsäuren 371. — Henry E. Armstrong und W. Berry, Metasulfonierung des Anilins 371. — Henry E. Armstrong und Eduard W. Lewis, Über den hindernden Einfluß der Esterifikation auf die Substitution in Phenolen 371. — Henry E. Armstrong u. Percy C. C. Isherwood, Die Bromierung von Oxyazoverbb. 372. — Johannes Thiele und Heinrich Eichwede, Einwirkung von Äthylnitrit auf trisubstituierte Phenole 373. — H. Cousin, Wirkung der Salpetersäure auf Trichlorguajakol 374. — Johannes Thiele

und Ernst Winter, Einwirkung von Essigsäureanhydrid etc. auf Chinone 374; Über Oxydationen bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure 376. — E. Erlenmeyer jun., Einwirkung von Benzylcyanid auf Zimmtsäureester 377. — Jeancard und Satie, Über die Neroli- und Petit-grain-Öle 377. — C. Graebe und F. Hönigsberger, Oxydationsprodukte des Chrysens 378. — Th. Zincke, Über Ketochloride etc. 379. — G. Patein, Verbb. des Diantipyrinmethans 383. — J. P. Millington u. H. Hibbert, Ein Isomeres des Furfurins 383. — Th. Zincke und Ph. Schwarz, Über Azimidole 383. — A. Peratoner und G. Leonardi, Unterss. in der Pyrongruppe 384; Unterss. in der Pyrongruppe 385. — Ettore Molinari, Umwandlung von Pyrocinchonsäureanhydrid in die fumaroide Form der Pyrocinchonsäure 386. — P. A. Levene, Darstellung von Nukleïnsäuren 386.

Physiologische Chemie. Maurice Goret, Zusammensetzung des Sameneiweifses des amerikanischen Bohnenbaums 386. — Wl. Butkewitsch, Vorkommen proteolytischer Enzyme in gekeimten Samen etc. 386. — Paul Murrill und J. O. Schlotterbeck, Die Alkaloide von Bocconia cordata 387. — E. Léger, Über die Aloine 388. — Oskar Lövinson, Keimungs- und Wachstumsversuche an Erbsen 388. — H. Stassano, Verbindungen der Nukleïne mit Metallverbb. etc. 389. — Elias Metchnikoff, Über die Cytotoxine 389. — J. Cantacuzène, Über die quantitativen und qualitativen Veränderungen der roten Blutkörperchen, hervorgerufen beim Kaninchen etc. 389. — Besredka, Das Leukotoxin etc. 389. — Metchnikoff u. Besredka, Unterss. über die Wirkung des Hämatoxins auf den Menschen 389. — Immanuel Munk, Zur Frage der Fettresorption 390.

Gärungschemie und Bakteriologie. M. Kölle, Weiteres über das Invertin 390. — J. Sarthou, Über die Rolle, welche das Eisen bei der Schinoxydase zu spielen scheint 390. — J. Morgenroth, Zur Kenntnis der Labenzyme etc. 390. — A. Fernbach u. L. Hubert, Über das proteolytische Enzym des Malzes 391. — G. Malfitano, Protease des Aspergillus niger 391. — Paul Krause, Zur Kenntnis des Bacillus pyocyaneus 392.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. F. Malméjac, Wirkung der Holzkohle auf die organischen Stoffe des Wassers 392. — Armand Gautier, Brennbare Gase der Luft etc. 393. — Heinrich Seidel, Über Raffination von Speiseöl 393. — S. Blumenfeld und Heinrich Seidel, Über die flüchtigen Fettsäuren einiger Pflanzenfette 393. — F. Filsinger, Rohfasergehalt des geschälten Rohkakaos 394.

Agrikulturchemie. W. v. Knieriem, Der Roggen als Kraftfuttermittel 394; Die Saatwicken als Kraftfuttermittel 396.

Analytische Chemie. Alfred H. White, Eine Bürette für genaue Gasanalyse 396. — Martin Lehmann, Quantitative Bestimmung des Jodoformgehaltes etc. 397. — J. Gailhat, Gasometrische Bestimmung der Nitrite etc. 397. — George Auchy, Bemerkungen zu einigen Methoden der Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl 397. — G. v. Knorre, Bestimmung des Cers 398. — C. Reichard, Zur maßanalytischen Bestimmung der Chromsäure 398. — Richard K. Meade, Ein Verfahren zur Bestimmung von Zink 398. — Adolf Fraenkel, Die Unters. von Zinkstaub 399. — H. Mennicke, Zur Analyse der Blei- und Zinnerze etc. 399. — J. T. Norton, Das Titrieren von Quecksilber 399. — Eug. Bamberger, Über das Caro'sche Reagens 400. — P. N. Raikow, Zur Aufklärung der Halphen'schen Farbreaktion zur Identifizierung des Cottonöles 400. — William Cormack, Die Bestimmung des Furfurals 401. — F. Stolle, Unterss. über Karamel 401. — G. Halphen, Zur Analyse der zuckerhaltigen Stoffe 401. — John A. Hummel, Eine Prüfung von Brown und Taylor's offizieller Methode der Erkennung von Butter 402. — J. H. Long, Beziehung des Reduktionsvermögens von normalem Harn zu der Menge gewisser gegenwärtiger stickstoffhaltiger Verbb. 402. — Richard Kissling, Zur Prüfung des Tafelleimes 403.

Patente 404.

Namenregister.

Angeli, A. 362.
Angelico, F. 362.
Armstrong, H. E. 370. 371. 372.
Auchy, G. 397.
Bamberger, E. 400.
Barnes, J. 362.
Berry, W. 371.
Bestedka 389.
Besson 363.
Blumenfeld, S. 393.
Butkewitsch, Wl. 386.
Cantacuzène, J. 389.
Cohen, E. 365.
Coninck, O. de 365.
Cormack, W. 401.
Cousin, H. 374.
Crookes, W. 364.
Divers, E. 365.
Duff, W. A. 362.
Ebert, H. 364.
Eichwede, H. 373.
Erlenmeyer j., E. 377.
Fernbach, A. 391.
Filsinger, F. 394.
Fittica, F. 363.
Fraenkel, A. 399.
Friedenthal, H. 361.
Gahl 362.
Gailhat, J. 397.
Gautier, A. 393.
Gernez, D. 365.
Goret, M. 386.
Graebe, C. 378.
Haga, T. 365.
Halphen, G. 401.
Harries, C. 366.
Hibbert, H. 383.
Hoffmann, B. 364.
Hönigsberger, F. 378.
Hubert, L. 391.
Hummel, J. A. 402.
Isherwood, P. C. C. 372.
Jeancard 377.
Kissling, R. 403.
Knieriem, W. v. 394. 396.
Knorre, G. v. 398.
Kölle, M. 390.
Krause, P. 392.
Lawrence, W. L. 370.
Lawrence, W. T. 368.
Léger, E. 388.
Lehmann, M. 397.
Leonardi, G. 384. 385.
Levene, P. A. 386.
Lewis, E. W. 371.
Long, J. H. 402.
Lövinson, O. 388.
Mac Crae, J. 370.
Malfitano, G. 391.
Malméjac, F. 392.
Meade, R. K. 398.
Mennicke, H. 399

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. Nr. 6. 8. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Stephan Meyer, *Über die Additivität von Atomeigenschaften.* Eigenschaften von chemischen Elementen, die periodische Funktion des Atomgewichts in Beziehung zur Atomvolumkurve sind, addieren sich in Verbb. nur dann genau, wenn diese Verbb. selbst ohne Volumzu- oder -abnahme aus den Elementen entstehen. Vf. hat dies bestätigt gefunden bei den *Magnetisierungszahlen von Verbindungen*, die nur bei denjenigen eine Summe der Magnetisierungszahlen der Elemente sind (vgl. Monatshefte f. Chemie **20**. 797; C. **1900**. I. 5), bei denen das Molekularvolum der Summe der Atomvolume entspricht, im übrigen aber mit der Volumkonzentration steigen, mit der Volumdilatation fallen. Demnach ist das WIEDEMANN'sche Gesetz von der Additivität der Atommagnetismen zu ergänzen. Die *Atomwärmen*kurve läuft mit der Atomvolumkurve vollkommen gleichsinnig (vgl. BEHN, WIEDEMANN's Ann. [4] **1**. 257). Da die meisten Oxyde unter Volumkontraktion entstehen, kann man aus ihnen die *Atomwärme des Sauerstoffs* nicht direkt berechnen. Bei Berücksichtigung nur derjenigen, die unter geringer Volumänderung entstehen, erhält man im Mittel $\alpha = 4{,}9$ statt des Wertes von KOPP: $\alpha = 4{,}0$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1918—19. 9/7. [Juni.] Wien. Physik. Inst. d. Univ.) RASSOW.

Hans Friedenthal, *Über die Genauigkeit von Messungen der Gefrierpunktserniedrigung bei Anwendung kleiner Flüssigkeitsmengen.* Die Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung mit dem App. des Vf.'s (Centr.-Bl. f. Physiol. **13**. 481; C. **1900**. I. 242) ergaben genauere Resultate als solche mit dem App. BECKMANN's. Die Unsicherheit der einzelnen Bestimmungen beträgt etwa 0,01°. Bei der Gefrierpunktserniedrigung des Blutserums der Säugetiere, 0,56°, würde eine Abweichung von 0,02°, einen Fehler von 3,6% bedeuten. (Centr.-Bl. f. Physiol. **14**. 157—60. 7/7. [13/6.] Berlin. Speziell-physiol. Abteilung d. physiol. Inst.) SIEGFRIED.

Otto Schönrock, *Über die Abhängigkeit der spezifischen Drehung des Zuckers von der Temperatur.* Zur Normalbestimmung des Hundertpunktes der VENTZKE'schen Zuckerskala erwies sich eine genaue Kenntnis des *Temperaturkoeffizienten der spez. Drehung* $[\alpha]_t$ *des Zuckers* als notwendig. Da diese Größe sehr klein ist, kann man bei der Temperatur t genügend genau setzen:

$$[\alpha]_t = [\alpha]_{20}[1-\delta(t-20)].$$

Die Ermittelung des Temperaturkoeffizienten δ erfolgte für Na-Licht im Intervall 10—32° für t u. bei nahezu normalen Konzentrationen der Zuckerlsgg. Die mit sehr großen Vorsichtsmaßregeln ausgeführten Verss. des Vf.'s ergaben bei 20° den Wert $\delta = 0{,}000217$ mit einer Genauigkeitsgrenze von $\pm 0{,}000009$. Der Temperaturkoeffizient von δ selbst kann wegen der geringen Veränderlichkeit der spez. Drehung vernachlässigt werden.

Die Thatsache, daß mehrere Forscher eine vollkommene Unabhängigkeit der spez. Drehung des Zuckers von der Temperatur behaupteten (so z. B. TUCHSCHMID, HESSE, SEYFFART), erklärt Vf. dadurch, daß alle früheren Autoren die Verdunstung der Lsgg. während der Verss. nicht genügend berücksichtigten. (Z. physik. Ch. **34**. 87—107. 3/7. Phys.-techn. Reichsanst.) SOMMERFELDT.

J. Barnes, *Über die Leitfähigkeit, spezifisches Gewicht u. Oberflächenspannung wässeriger Lösungen, die Kaliumchlorid und Kaliumsulfat enthalten.* (Elektrochem. Ztschr. **7**. 75—83. 1/7. — C. **1900**. I. 391.) BODLÄNDER.

Strasser und **Gahl**, *Über die Gaspolarisation im Bleiakkumulator.* NERNST und DOLEZALEK (Z. f. Elektrochemie **6**. 549; C. **1900**. I. 1257) haben darauf hingewiesen, daſs die Gasentw. an der Kathode des Akkumulators bei einem höheren Potential beginnt, als an einer Platinelektrode, und daſs für das Potential bei der Gasentw. die Beschaffenheit der Elektrode eine wichtige Rolle spielt. Die Vff. prüften, ob die Verschiedenheit der Ladespannung verschiedener Akkumulatoren unter sonst gleichen Bedingungen dadurch verursacht sein kann, daſs das eine Mal die Gitter und die M. aus reinem Blei, das andere Mal aus Antimonblei bestehen. Es ergab sich, daſs die Wasserstoffentw. am leichtesten an reinem Antimon erfolgt, und daſs dafür eine um 0,31 Volt geringere Spannung aufzuwenden ist, als bei der Entladung an reinem Blei. Antimonhaltiges Blei steht je nach dem Gehalt zwischen den reinen Metallen. Im Ruhezustand dagegen ist die Spannung der geladenen Weichbleikathode ebenso groſs, wie die einer Kathode mit 24% Antimon.

Als statt des dichten Metalles Bleischwamm mit verschiedenen Antimongehalten untersucht wurde, ergab sich, daſs sich Wasserstoff am leichtesten an einer antimonhaltigen Bleischwammelektrode abscheidet, bei einer um 0,1 Volt höheren Spannung an reinem Bleischwamm und bei noch erheblich höherer Spannung am dichten Blei. Dadurch erklärt es sich, daſs sich Wasserstoff immer an der Masse u. nicht am Gitter abscheidet. Ein Antimongehalt des Gitters allein hat deshalb keinen Einfluſs auf die zur Wasserstoffentw. nötige Überspannung, solange nicht aus dem Gitter Antimon in die M. gelangt ist. (Z. f. Elektrochemie **7**. 11—13. Hagen i. W.) BODL.

J. Livingston R. Morgan und **W. A. Duff**, *Chromelement zur Gleichrichtung von Wechselströmen.* In einem Al—H_2SO_4—Pt-Element bedeckt sich das Al als Anode mit einer Oxydschicht, deren Widerstand den Durchgang des Stromes vom Al zum Pt, aber nicht in umgekehrter Richtung verhindert, so daſs beim Durchgang von Wechselströmen ein zwar unterbrochener, aber gleichgerichteter Strom zustandekommt. Erst bei einer Spannung von 26 Volt wird diese Schicht durchbrochen, worauf der Strom ungehindert passiert. — Anders verhält sich das *Chrom*. Das Element Cr—H_2SO_4(10%)—Pt entwickelt nach Vff., wenn Pt die Anode bildet, in normaler Weise H an der Cr-Elektrode, und die Lsg. färbt sich gelb. Macht man aber das Cr zur Anode, so geht kein Strom mehr durch das Element, bis eine Spannung von ca. 75 Volt erreicht ist; wird diese Spannung überschritten, so geht, wenn Cr Anode bleibt, der Strom ungehindert durch; wird aber das Pt zur Anode, so wird der Strom von neuem aufgehalten, bis wieder eine Spannung von etwa 75 Volt erreicht ist, worauf sich der erste Zustand wieder herstellt. Das Element behält also seinen asymmetrischen Widerstand, wenngleich die Richtung desselben bei 75 Volt wechselt.

Vff. sehen in dieser Thatsache eine neue, interessante Bestätigung für die von HITTORF beobachteten „*aktiven*“ und „*inaktiven*“ Zustände des Chroms und für die Annahme, daſs die asymmetrische Wirkung des Al-Elements auf der B. eines Oxydhäutchens auf dem Al beruhe. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 331—34. Juni. [17/4.] Columbia-Univ.) RUFF.

Anorganische Chemie.

Angelo Angeli und **Francesco Angelico**, *Über die Nitrohydroxylaminsäure.* Vff. beschreiben in dieser vorläufigen Mitteilung zunächst kurz folgende von ihnen

bereiteten Salze der Nitrohydroxylaminsäure: Kaliumsalz, $K_2N_2O_3$, Kalksalz, $CaN_2O_3 + {}^1/_2H_2O$, Strontiumsalz, $SrN_2O_3 + H_2O$, Bleisalz, PbN_2O_3, und Cersalz, $Ce_2(N_2O_3)_3 \cdot Ce(OH)_3$ (?). Die Lagg. des Natriumsalzes absorbieren an der Luft Sauerstoff unter B. von Natriumnitrit und auch Natriumnitrat, da das zuerst entstehende Nitrit bei Ggw. von überschüssigem nitrohydroxylaminsauren Natrium sich weiter zu Nitrat oxydiert. — Die in freiem Zustande nicht isolierbare, höchst unbeständige Nitrohydroxylaminsäure erleidet je nach den Versuchsbedingungen verschiedenartige Zersetzungen. So wird sie durch SS. fast quantitativ entsprechend der Gleichung:

$$H_2N_2O_3 = 2NO + H_2O$$

zerlegt unter gleichzeitiger B. geringer Mengen von salpetriger u. untersalpetriger (?) Säure. Beim Kochen des Natriumsalzes mit W. bleibt unter N_2O-Entw. die Hälfte des Gesamtstickstoffs als $NaNO_2$ zurück, und läßt sich dieser Reaktionsverlauf leicht erklären bei Annahme folgender Strukturformel für die Nitrohydroxylaminsäure und ihre Salze: O═N(OH)═N(OH), gemäfs der Gleichung:

$$2N_2H_2O_3 = 2HNO_2 + N_2O + H_2O.$$

Beim Erhitzen des Natriumsalzes bis zum beginnenden Schmelzen erhält man ein Gemisch von Natriumnitrit und -hyponitrit, das durch fraktionierte Fällung mit Silbernitrat getrennt wurde, entsprechend dem Schema:

$$2O{=}N(OH){=}N(OH) = 2HNO_2 + (OH)N{=}N(OH).$$

Die untersalpetrige Säure (HON) im freien Zustande zu isolieren, gelang nicht. Jedoch bekommt man bei Behandlung der wss. Lsg. des Natriumsalzes mit einem Aldehyd, wie Acetaldehyd, unter beträchtlicher Wärmeentw. beim Eindampfen der Lsg. auf dem Wasserbade und Aufnehmen des Rückstandes mit A. neben Natriumnitrit das Natriumsalz der *Acethydroxamsäure*, eines Additionsprod. von CH_3CHO an NOH, gemäfs folgender Gleichung:

$$O{=}N(OH){=}N(OH) + CH_3 \cdot C(OH) = ON(OH) + CH_3 \cdot C(OH){=}N(OH).$$

(Gaz. chim. ital. **30**. I. 593—95. 2/7. [Mai.] Palermo. Chem.-pharmaz. Lab.) Roth.

F. Fittica, *Über die Umwandlung von Phosphor in Arsen (Entgegnung) und Antimon (vorläufige Mitteilung).* Der Vf. verharrt auf seinem schon vor 12 Jahren proklamierten Standpunkt, dafs es vielleicht nur eines, sicherlich aber nur sehr wenige wirkliche Elemente gebe, und die Mehrzahl unserer heutigen „Elemente" chemische Verbb., mithin wohl auch synthetisch darstellbare Körper sein dürften. — Die Versuche von Cl. Winkler (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1693; C. **1900**. II. 85) will Fittica nicht als Widerlegung seiner *Umwandlung des Phosphors in Arsen* gelten lassen, da Winkler nicht unter genau denselben Bedingungen arbeitete wie er. — Dafür, dafs der P nicht nur in As, sondern auch in *Antimon* umwandelbar ist, führt der Vf. folgenden Vers. an: Ein Gemisch von amorphem Phosphor, Ammoniumnitrat, Kaliumnitrit und Ammoniumcarbonat tritt bei 70—75° in Rk., welch' letztere zwischen 90 u. 100° sehr lebhaft wird, sich dann wieder beruhigt, bis etwa 140° glatt verläuft, dann wieder sehr lebhaft, jedoch schon etwas oberhalb 145° wieder ruhig wird, um bei 150—155° mit Feuererscheinung oder Explosion ihr Ende zu erreichen. Die bei 140—145° erhaltene, braune, in W. unl. Verb. enthält Antimon in deutlich nachweisbarer Menge, neben Phosphor, und scheint *Antimonphosphor* zu sein, der sich bei höherer Temperatur explosionsartig zers. Arsen scheint bei den hier eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht oder nur in Spuren aufzutreten. (Chem.-Ztg. **24**. 561—62. 4/7.) Stelzner.

Besson, *Über die niederen Oxyde des Phosphors.* Vf. wendet sich gegen die von Michaelis und Pitsch in ihrer Abhandlung über die niederen Oxyde des P

(LIEBIG's Ann. **310**. 45; C. **1900**. I. 164) aufgestellte Schlufsfolgerung, nach der mit Sicherheit nur ein niederes Oxyd des P, das Phosphorsuboxyd, P_4O, existiere, und ist der Ansicht, dafs die genannten Autoren die Existenz des von ihm vor einiger Zeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 763; **125**. 1032; C. **97**. I. 961; **98**. 1. 176) aufgefundenen *Phosphoroxyduls*, P_2O, nicht widerlegt hätten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 582—85. 5/7.) DÜSTERBEHN.

H. Ebert und **B. Hoffmann**, *Über die Phosphoreszenz des Phosphorpentoxyds.* Stark belichtetes P_2O_5 zeigt ein intensives, grünes *Phosphoreszenzlicht*, das als ein mehr weifslich werdendes Leuchten nur langsam abklingt (Photoluminiszenz). Die Verunreinigungen des technischen P_2O_5 sind nicht die Ursache desselben, veranlassen aber ein neben ersterer Lichterscheinung auftretendes *Oxydationslicht*. Bei vollkommen chemischer Reinheit des P_2O_5 nämlich bleibt nur letzteres Leuchten aus; das Phosphoreszenzlicht erfährt keine Abnahme. Daraus folgt zugleich, dafs B. einer festen Lsg. hier nicht Phosphoreszenzursache ist. Auch im Vakuum leuchtet P_2O_5 nach, in gleicher Weise in den verschiedensten trockenen Gasen, nämlich: Stickstoff, Leuchtgas, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Helium wurden untersucht. Durchweg sind die erregenden Lichtstrahlen stärker brechbar, als die induzierten (entsprechend der Regel von STOKES). Durch Temperaturerniedrigung verstärkt sich die Phosphoreszenzfähigkeit des P_2O_5 bedeutend und liefert bei $-180°$ ein glänzendes Phänomen. (Z. physik. Ch. **34**. 80—86. 3/7. [Mai.] München. Techn. Hochschule.) SOMMERFELDT.

William Crookes, *Radioaktivität von Uranium.* Da Radium durch dieselben Reagenzien gefällt wird wie Barium, prüft der Vf. zahlreiche natürliche V. von Schwerspat u. Witherit auf Radioaktivität, ohne eine solche zu finden. Von anderen Mineralien zeigten nur solche, die Uran oder Thor enthalten, Radioaktivität, u. zwar in folgender Reihenfolge, vom stärksten angefangen: Pechblende, Uranit, Autunit, Orangit, Thorit, Euxenit, Samarskit, Alvit, Bröggerit, Monazit, Xenotim, Arrhenit, Sipilit, Fergusonit, Chalkolith u. Hjelmit. Beim Orangit zeigte sich zwischen Basis und Seitenfläche eines Krystalls kein Unterschied in der Radioaktivität. Bei der Pechblende ist die Wirkung nahezu dem Urangehalt proportional. Durch Behandlung von wasserhaltigem Urannitrat mit Ä. wurden zwei Schichten erhalten, welche beide Urannitrat enthielten. Das Salz aus der äth. Schicht ist ohne Einw. auf die photographische Platte; das aus der wss. Schicht ist stark aktiv. Beide Salze unterscheiden sich sonst in nichts voneinander. Bei fraktionierter Krystallisation des Urannitrats aus W. ergab sich, dafs die zuerst anschiefsenden Krystalle nicht aktiv sind, während die Mutterlauge der letzten Krystallisation die aktivsten Krystalle lieferte. Bei fraktionierter Zers. des Urannitrats durch Erhitzen steigt die Radioaktivität mit Zunahme der Basizität.

Fällt man aktives Urannitrat mit Ammoniak, so geht der aktive Bestandteil mit dem Ammoniumuranat in den Nd. Versetzt man mit Ammoniumcarbonat, so geht der zuerst gebildete Nd. fast völlig in Lsg., und es bleibt nur eine kleine Menge eines braunen Nd., der sehr stark aktiv ist. Dieser Nd. enthielt Eisen. Der aktive Bestandteil des Nd. ist in Ammoniumcarbonat nicht völlig unl. Es ist also festgestellt, dafs die Radioaktivität des Uraniums von einem diesem beigemischten Stoffe herrührt, den der Vf. als Ur X bezeichnet. Der Körper ist verschieden vom Polonium, weil seine Strahlen Glas, Aluminium und Blei durchsetzen, weil er nicht flüchtig ist u. durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird. Gröfser sind die physikalischen Ähnlichkeiten des Körpers Ur X mit Radium. Chem. unterscheidet er sich von diesem dadurch, dafs er durch Schwefelsäure nicht, wohl aber durch Ammoniak oder Schwefelammon gefällt wird. Spektroskopisch ergab sich kein Unterschied zwischen Radium u. dem Körper Ur X. Bei Ggw. von Chlorbarium wird ein Teil des Körpers

Ur X durch Schwefelsäure mit dem Barium gefällt, während ein Teil in Lsg. geht. — Thoriumnitrat konnte durch fraktionierte Krystallisation so zerlegt werden, daſs die letzte Mutterlauge mehr aktive Substanz enthält, als die ersten Krystalle. Diese Verss. sind noch nicht abgeschlossen. (Proc. Royal Soc. London **66**. 409—23. [10/5.*].)
BODLÄNDER.

D. Gernez, *Untersuchungen über die Dämpfe, welche die beiden Arten des Merkurijodids bilden, und über die Temperatur ihrer wechselseitigen Umwandlung.* (Ann. Chim. Phys. [7] **20**. 384—94. — C. **99**. II. 245 u. **1900**. I. 245.) DÜSTERBEHN.

Ernst Cohen, *Die vermeintliche Identität des roten und gelben Quecksilberoxyds.* Es wurde durch Messungen nach der Kompensationsmethode unter Anwendung eines THOMSON'schen Spiegelgalvanometers als Nullinstrument festgestellt, daſs die elektromotorische Kraft eines Elementes Hg | rotes Quecksilberoxyd | Kalilauge | gelbes Quecksilberoxyd | Hg den Wert 0,685 Millivolt besitzt. Aus dem Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft ergiebt sich für die Wärmetönung der Umwandlung des gelben in rotes Quecksilberoxyd der Wert von —88,2 cal. Es sind also die beiden Präparate entgegen der Angabe von OSTWALD nicht identisch, sondern isomer. Der Unterschied ihrer Energiegehalte ist allerdings sehr klein. (Z. physik. Ch. **34**. 69—79. 3/7. Amsterdam.) BODLÄNDER.

E. Divers u. T. Haga, *Die Zersetzung von Hydroxyamidosulfaten durch Kupfersulfat.* Wenn man ein Hydroxyamidosulfat in Lsg. mit Kupfersulfat erhitzt, so wird es vollständig zers. Das Kupfersulfat wird anscheinend nicht verändert, aber es hat offenbar eine alternierende Reduktion und Oxydation stattgefunden; dies zeigt sich, wenn man an Stelle des Sulfats Cuprichlorid anwendet, da dasselbe zu Cuprochlorid reduziert wird. Die Hauptumsetzung, die durch das Kupfersulfat hervorgerufen wird, wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$2Cu(H_2NSO_4)_2 = Cu(H_2NSO_3)_2 + Cu(H_2NSO_5)_2.$$

Letzteres Salz wird thatsächlich durch die Prodd. folgender Zers. ersetzt:

$$Cu(H_2NSO_5)_2 = N_2O + H_2O + H_2SO_4 + CuSO_4.$$

Zu gleicher Zeit findet stets noch eine andere Umsetzung statt, die weniger bemerkbar ist bei niedriger Temperatur, mehr bei hoher. Z. B. widersteht ein Hydroximidosulfat der Einw. des Kupfersulfats bis zu einer Temperatur der Lsg. von über 100°, dann wird es hydrolysiert zu Hydroxyamidosulfat, von dem 28% sich so zersetzen, daſs aller Schwefel zu Dioxyd, der Wasserstoff zu W. und der Stickstoff zu Stickstoffoxydul wird. Wenn sich $^1/_3$ des Hydroxyamidosulfats so zers., würde die Rk. durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$3Cu(H_2NSO_4)_2 = 2N_2O + 4H_2O + 2SO_2 + 2CuSO_4 + Cu(H_2NSO_3)_2.$$

Zers. sich Hydroxyamidosulfat unter dem Einfluſs des Kupfersulfats, so geben nur 3,5% seines Schwefels Dioxyd. Die Menge des Schwefels, der als Sulfat erscheint, entspricht in allen Fällen der des Amidosulfats. Die B. von freiem Stickstoff ist zweifelhaft. Er könnte nur entstehen, wenn der Schwefel als Sulfat die Menge des Schwefels als Amidosulfat übersteigt. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 147—48. 29/6.)
POSNER.

Oechsner de Coninck, *Löslichkeit des Cuprichlorids in den organischen Flüssigkeiten.* In anbetracht der Thatsache, daſs sich das wasserhaltige Kupferchlorid, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, organischen Verbindungen gegenüber wie ein Oxydations- und Chlorierungsmittel verhält, und daſs das wasserfreie Kupferchlorid ein ausgezeichnetes wasserentziehendes und, je nach den Versuchsbedingungen, polymerisierendes oder depolymerisierendes Mittel vorstellt, hat Vf. zunächst qualitativ und quantitativ die

Löslichkeit des Kupferchlorids in den organischen Fll. untersucht. Eine Wiedergabe der zahlreichen Löslichkeitsbestimmungen ist in dem Rahmen eines kurzen Referats nicht gut möglich, weshalb auf das Original verwiesen werden muſs. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 58—60. [2/7.*] Montpellier. Chem. Institut d. Fakultät d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

Allen Rogers und **F. H. Mitchell**, *Darstellung von blauem Molybdänoxyd und metallischem Molybdän.* Eine schwach saure Lsg. von Ammoniummolybdat (aus 50 g MoO_3) wird mit 15—25 ccm einer 10%igen Stannochloridlsg. gefällt. Der blaue Nd. wird einige Male durch Dekantation gewaschen, abgesogen und bei 100° getrocknet; er entspricht dann etwa der Formel Mo_3O_2. Dieses Oxyd läſst sich leichter als das Trioxyd im H-Strom zu Molybdän reduzieren. Rascher erfolgt natürlich die Reduktion im elektrischen Ofen, dessen Einrichtung dadurch vereinfacht werden kann, daſs man die Substanz direkt in eine Aushöhlung am oberen Ende der einen Kohle einlegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 350—51. Juni. [8/5.] Orono.) RUFF.

Organische Chemie.

John Wade, *Die Konstitution des Cyanwasserstoffs.* Wird Kaliumcyanid mit alkylschwefelsaurem Kalium auf eine niedrigere Temperatur erhitzt, als zur Darst. der Nitrile, so ist das isomere Isocyanid oft das Hauptprod. Vf. hat auch gefunden, daſs praktisch alle Isocyanide durch Einw. von Hitze in Nitrile übergeführt werden können. Die B. der Nitrile in obiger Rk. ist daher erklärlich, und eines der Argumente zu gunsten der Nitrilkonstitution des Cyanwasserstoffs wird ungültig. Isocyanide bilden mit Aldehyden krystallinische Prodd., die wahrscheinlich den Aldehydcyanhydrinen homolog sind. Für diese ist die Formel $\begin{matrix} R\cdot CH\cdot C:NH \\ \diagdown\!\!\diagup \\ O \end{matrix}$ wahrscheinlich, da die gewöhnliche Formel ihr anomales Verhalten gegen Alkalien nicht erklärt. Auf diese Weise sind Verbb. erhalten worden aus Acetaldehyd und Benzaldehyd mit Methyl-, Äthyl- u. Phenylisocyaniden. Isocyanide liefern auch krystallinische Verbb. mit Alkyljodiden bei Ggw. von A. Diese Rk. erklärt das Nichtauftreten von Isocyaniden u. die B. von Nitrilen beim Erhitzen von Cyankalium mit Jodalkylen bei Ggw. von A. Verbb. dieser Art wurden erhalten aus Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isoamyl- und Phenylisocyaniden mit Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- u. Isoamyljodiden. *n-Propylisocyanid* und *n-Butylisocyanid* sind noch nicht bekannt. Sie entstehen durch Einw. der Alkyljodide auf Silbercyanid u. haben die Kpp. 97—99°, bezw. 118—120°. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 156—57. 29/6.) POSNER.

C. Harries, *Über Oxydation von Oximen ungesättigter Verbindungen.* (Vorläufige Mitteilung.) Wie Vf. mit R. GLEY gezeigt hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1336; C. **99**. I. 1280) liefert *α-Mesityloxydoxim* mit HNO_2 ein Nitrimin. Salpetersäure giebt mit Mesityloxydoxim oder dem Nitrimin eine *Verbindung:*

$$C_6H_9O_4N_3 = (CH_3)_2\cdot C(NO_2)\cdot \underset{\underset{N\cdot O_2\cdot N}{\|}}{C}\!\!-\!\!\underset{\underset{}{\|}}{C}\cdot CH_3 \quad \text{oder} \quad (CH_3)_2\cdot C(O\cdot NO_2)\cdot \underset{\underset{N\cdot O\cdot N}{\|}}{C}\!\!-\!\!\underset{\underset{}{\|}}{C}\!\!-\!CH_3 .$$

Goldgelbe Krystalle aus Aceton, F. 127—128°. Reagiert wie die Nitrosate mit 2 Mol. Anilin in Eg. unter B. einer krystallinischen Verb., F. 86—88°. — Das a. a. O. beschriebene Einwirkungsprod. von Salzsäure auf Mesitylnitrimin hat vermutlich die Konstitution $(CH_3)_2\cdot C(Cl)\cdot \underset{\underset{HN\!-\!O\!-\!N}{|\quad\|}}{C(Cl)}\!\!-\!\!\underset{\underset{}{\|}}{C}\cdot CH_3$. — *Benzylidenacetonoxim* liefert mit Amylnitrit in Eg. eine swl. Verb. $C_{10}H_9O_3N_3$, F. 210°, die mit Salpetersäure in eine ll.

Verb. F. 159° übergeht; diese entsteht auch direkt aus dem Oxim mit verd. HNO_3. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1999—2001. 9/7. Berlin. I. Chem. Univ.-Lab.) RASSOW.

G. Schroeter und **M. Peschkes**, *Über einige neue Hydroxylaminabkömmlinge der Ameisensäure.* Vff. sind trotz der Arbeiten von NEF, JONES und BIDDLE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2720; C. **98**. II. 1265; LIEBIG's Ann. **310**. 1; C. **1900**. I. 172) der Meinung, daſs der *Formhydroxamsäure* nicht die Formel $HC(:O)\cdot NH\cdot OH$, sondern die den anderen Hydroxamsäuren entsprechende $HC(OH):NOH$ zukommt; sie giebt mit $FeCl_3$ Rotfärbung, ein wl. Cu-Salz von der Formel $HC<\overset{N\cdot O}{O—}>Cu$, u. mit Aceton setzt sie sich glatt um zu Acetoxim und Ameisensäure, $H(HO)\cdot C:NOH + CO(CH_3)_2 = H(HO)\cdot C:O + C(:NOH)(CH_3)_2$; daſs die Säure von der Formel $HC(OH):NOH$ spontan in H_2O u. Knallsäure zerfallen müſste, ist ein unbewiesener Analogieschluſs.

Vff. haben (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2191; C. **98**. II. 811) das eine Einwirkungsprod. von Ameisensäure auf α-Benzylhydroxylamin als *Dibenzyläther des Formhydroxamoxims* angesprochen; diese Vermutung trifft nicht zu; das Öl ist vielleicht überhaupt nicht einheitlich. Das aus denselben Ingredienzien bei 160° entstehende Öl erstarrt beim Stehen und ist *Benzaldoximbenzyläther*, F. 31° (vgl. WERNER und BUSS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1278; C. **95**. II. 107), und entsteht auch beim Erhitzen des α-Benzylhydroxylamins für sich: $2C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot NH_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5 + NH_3 + H_2O$.

p-Chlor- u. p-Brombenzylhydroxylamin sind krystallinische, unzers. destillierende Verbb. *p-Nitrobenzylhydroxylamin* lieſs sich nicht gewinnen, da Natriumacetoxim mit p-Nitrobenzylchlorid *p,p-Dinitrostilben* liefert, und Natriumbenzaldoxim neben derselben Verb. zwar *p-Nitrobenzylbenzaldoximäther*, dieser aber sich nicht spalten lieſs. Ähnlich beständig sind *p-Chlor-* und *p-Brombenzyl-p-chlor-* und *p-Brombenzaldoximäther*. Beim Erhitzen des *p-Brombenzylhydroxylamins* mit Ameisensäureester entsteht, sobald eine Rk. überhaupt eintritt, *p-Brombenzyl-p-brombenzaldoximäther*.

Äther des Formhydroxamoxims entstehen glatt aus Formimidoätherchlorhydrat mit α-alkylierten Hydroxylaminen:

$$HC(:NH)\cdot OC_2H_5\cdot HCl + 2H_2N\cdot OR = HC(:N\cdot OR)\cdot NH\cdot OR + NH_4Cl + C_2H_5OH.$$

Krystallinische, schwach basische Verbb., in denen sich das Imidowasserstoffatom durch Acyl ersetzen läſst. Die Chlorhydrate werden durch W. hydrolysiert, durch h. A. zum Teil unter B. von Alkylhydroxylaminchlorhydraten gespalten.

Experimenteller Teil. *α-Benzylhydroxylamin* liefert mit Ameisensäureäthylester bei 130—150° im Rohr ein Öl vom Kp_{12}. 175°, das durch konz. Salzsäure Benzylhydroxylaminchlorhydrat abscheidet, nach den Analysen aber nicht einheitlich ist. Bei 160° entsteht aus denselben Ingredienzien *Benzaldoxim-o-benzyläther*, $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Krystalle aus A., F. 30—31°, Kp_{12}. 183°. B. Auch beim Erhitzen von α-Benzylhydroxylamin für sich auf 160°.

p-Nitrobenzylchlorid färbt sich mit Natriumacetoxim in alkoh. Lsg. besonders beim Erwärmen dunkel u. scheidet ab: *p,p-Dinitrostilben*, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, Krystalle aus Nitrobenzol, F. 285°. Natriumacetoxim wirkt also wie freies Alkali. — Durch Natriumbenzaldoxim entsteht aus p-Nitrobenzylchlorid beim Kochen mit A. *Benzaldoxim-p-nitrobenzyläther*, $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4NO_2$. Gelbe Krystalle aus A., F. 60—61°. Mit Wasserdampf flüchtig. Die Spaltung in Benzaldehyd und p-Nitrobenzylhydroxylamin gelang weder mit h. SS., noch mit Phenylhydrazin.

Reines *p-Chlorbenzylchlorid* setzt sich mit Natriumacetoxim in sd. A. in 15 Stdn. um zu öligem, mit Wasserdampf destillierbarem *p-Chlorbenzylacetoxim*, $ClC_6H_4\cdot CH_2\cdot$

$O{\cdot}N : C(CH_3)_2$, das bei der Spaltung mit Salzsäure liefert: ***p-Chlorbenzylhydroxylamin***, $C_7H_8ONCl = Cl{\cdot}C_6H_4{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}NH_2$. Aus dem Chlorhydrat durch Kali in Freiheit gesetzt. Harte, glashelle Krystalle, F. 38°, Kp_{17}. 127,4—128,2°. Liefert beim Kochen etwas p-Chlorbenzaldoxim-p-chlorbenzyläther. $C_7H_8ONCl{\cdot}HCl$; silberglänzende, dünne Blättchen aus A.; sublimieren ohne F.; in k. W. wl. — ***p-Chlorbenzyloxyharnstoff***, $Cl{\cdot}C_6H_4{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH_2$. B. Aus p-Chlorbenzylhydroxylaminchlorhydrat u. Kaliumcyanat in wss. Lsg. Weifse Blättchen, F. 155—156°. — ***p-Brombenzylhydroxylamin***, $C_7H_8ONBr = Br{\cdot}C_6H_4{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}NH_2$. B. Aus reinem p-Brombenzylbromid und Acetoximnatrium mit darauffolgender Spaltung des p-Brombenzylacetoxims. Lange, glasglänzende Nadeln aus PAe., F. 36—37°, Kp_{10}. 133,5°. Hinterläfst bei der Dest. etwas p-Brombenzaldoxim-p-brombenzyläther. $C_7H_8ONBr{\cdot}HCl$; dem Chlorsubstitutionsprod. ähnlich. — ***p-Brombenzyloxyharnstoff***, $Br{\cdot}C_6H_4{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH_2$. B. Wie bei der Chlorverb. F. 157—158°. — ***p-Chlorbenzyl-p-chlorbenzaldoximäther***, $C_{14}H_{11}ONCl_2 = Cl{\cdot}C_6H_4{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}N : CH{\cdot}C_6H_4Cl$. B. Bleibt zurück bei der Wasserdampfdest. des rohen p-Chlorbenzylacetoxims als rasch erstarrendes, braunes Öl. Farblose Nadeln aus A., F. 114°. In k. A. wl. Gegen spaltende Reagenzien äufserst beständig. Läfst sich aus wasserfreier Blausäure im Druckrohr ohne Zerlegung umkrystallisieren. — ***p-Brombenzyl-p-brombenzaldoximäther***, $C_{14}H_{11}ONBr_2 = Br{\cdot}C_6H_4{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}N : CH{\cdot}C_6H_4Br$. B. und Eigenschaften wie bei der Chlorverb. Nadeln aus A., F. 130°.

Formhydroxamoximdibenzyläther, $C_{15}H_{16}O_2N_2 = HC(:N{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}C_6H_5){\cdot}NH{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}C_6H_5$. B. Nach der Gleichung:

$$HC(NH)OC_2H_5{\cdot}HCl + 2H_2N{\cdot}O{\cdot}C_7H_7 = HC(:N{\cdot}O{\cdot}C_7H_7){\cdot}NH{\cdot}O{\cdot}C_7H_7 + NH_4Cl + C_2H_6O$$

aus α-Benzylhydroxylamin und Formimidoätherchlorhydrat bei längerem Schütteln in k. A., Abdestillieren des A. im Vakuum und Behandeln des Rückstandes mit k. PAe. Ausbeute 50%. Büschelförmig vereinigte Nadeln aus PAe., F. 42°. In den organischen Mitteln aufser k. PAe. ll. Färbt sich in festem Zustande und in Lsgg. gelb. Wird durch Acetylchlorid acetyliert. $C_{15}H_{16}O_2N_2{\cdot}HCl$. B. In trockenem Ä. mikrokrystallinisches, weifses Pulver; schmilzt beim Erhitzen und zers. sich dann; wird durch W. hydrolysiert. — ***Formhydroxamoximdi-p-chlorbenzyläther***, $C_{15}H_{14}O_2N_2Cl_2 = CH(:N{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}C_6H_4Cl){\cdot}NH{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}C_6H_4Cl$. B. Wie bei dem nichtsubstituierten Ä. Ausbeute 90%. Glänzende, weifse Nadeln aus A., F. 92,5—93,4°. Beständig. $C_{15}H_{14}O_2N_2Cl_2{\cdot}HCl$. Krystallinisches Pulver; durch W. zerlegt. — ***Acetylformhydroxamoximdi-p-chlorbenzyläther***, $C_{17}H_{16}O_3N_2Cl_2 = CH(:N{\cdot}O{\cdot}C_7H_6Cl){\cdot}N(CO{\cdot}CH_3){\cdot}O{\cdot}C_7H_6Cl$. B. Neben dem Chlorhydrat des Ä. durch sd. Acetylchlorid. Krystalle aus PAe., F. 102—103,4°. Wird aus Ä.-Lsg. durch Chlorwasserstoff nicht gefällt. — ***Formhydroxamoximdi-p-brombenzyläther***, $C_{15}H_{14}O_2N_2Br_2 = HC(:N{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}C_6H_4Br){\cdot}NH{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}C_6H_4Br$. Darst. und Eigenschaften wie bei dem Chlorsubstitutionsprod. Nädelchen aus A., F. 100°. $C_{15}H_{14}O_2N_2Br_2{\cdot}HCl$; wird durch W. zerlegt. — ***Acetylformylhydroxamoximdi-p-brombenzyläther***, $C_{17}H_{16}O_3N_2Br_2 = HC(:NO{\cdot}C_7H_6Br){\cdot}N(COCH_3){\cdot}O{\cdot}C_7H_6Br$. B. Aus dem Ä. durch Acetylchlorid. Verfilzte Nädelchen aus PAe., F. 94—95°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1975—87. 9/7. [26/6.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) RASSOW.

W. Trevor Lawrence, *Die Kondensation von α-Bromisobuttersäureäthylester mit Malonsäureäthylester und Cyanessigsäureester: α-Methyl-α'-isobutylglutarsäure.* Vf. hat gezeigt, dafs folgende beiden Hauptrkk. stattfinden, und zwar:

$$1.\ CNaRX(COOC_2H_5) + CBr(CH_3)_2(COOC_2H_5) = CRX(COOC_2H_5){\cdot}C(CH_3)_2(COOC_2H_5) + NaBr,$$

wenn das Natriumsalz suspendiert ist, und:

2. $CNaRX(COOC_2H_5) + CBr(CH_3)_2(COOC_2H_5) =$
$CRX(COOC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)(COOC_2H_5) + NaBr$,

wenn das Natriumsalz in Lsg. befindlich ist, wobei R = H oder eine Alkylgruppe, X = (CN) oder $(COOC_2H_5)$. Das Verhalten des Bromisobuttersäureäthylesters wird wahrscheinlich beeinflufst durch den Grad der Ionisierung der Natriumverb. Vf. meint, dafs die aus dem Bromisobuttersäureester in Freiheit gesetzte Bromwasserstoffsäure sich mit der Enolform des Natriummalonsäureesters oder Natriumcyanessigsäureesters verbindet und ein hypothetisches Additionsprodukt bildet, z. B. $CN \cdot CHRC\langle^{ONa}_{Br}_{OC_2H_5}$, das sich mit dem ungesättigten Ester unter Abscheidung von Bromnatrium kondensiert. Folgende Substanzen wurden isoliert und untersucht:

1. Durch Kondensation von Natriumisobutylmalonsäureester mit α-Bromisobuttersäureester oder α-Methylakrylsäureester in alkoh. Lsg. *α-Methyl-α'-isobutylpropantricarbonsäureester*, $CH(CH_3)COOC_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_4H_9)(COOC_2H_5)_2$, Kp_{18}. 185°. Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge das Kaliumsalz der *α-Methyl-α'-isobutylpropantricarbonsäure*. F. der S. 167—168° unter Abspaltung von CO_2 und B. von *cis-* und *trans-Methylisobutylglutarsäure*, $CH(CH_3)(COOH) \cdot CH_2 \cdot CH(C_4H_9)COOH$. Die beiden Modifikationen werden am besten durch Krystallisation aus sd. Lg. getrennt. Cissäure. F. 121°. *Anhydrid*. F. vom Kp_{20}. 196°. *Anilidosäure*, $C_{18}H_{27}O_2N$. F. 164°. Transsäure. F. 86—87°. *Anhydrid*. Fl., Kp_{22}. 178°. *Anilidosäure*. F. 196°. Die Transsäure kann in die Cismodifikation übergeführt werden durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr, oder in das Cisanhydrid durch Dest. oder durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 220°.

2. Durch Kondensation von Natriumisobutylcyanessigsäureäthylester vom Kp_{20}. 165° mit Bromisobuttersäureester oder α-Methakrylsäureester in alkoh. Lsg.: Durch Kondensation von Natriumcyanessigsäureester mit Methakrylsäureester u. darauffolgende Addition mit Isobutylbromid. *α-Methyl-α'-isobutyl-α'-cyanglutarsäureäthylester*, $CH(CH_3)COOC_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_4H_9)(CN)(COOC_2H_5)$. Kp_{12}. 196°. Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge das Kaliumsalz einer *Verbindung* $C_{11}H_{17}O_4N$, die bei 164° unter CO_2-Entw. schmilzt. Diese Substanz ist vielleicht ein Gemisch von Methylisobutylcyanglutarsäure mit der Monocarbonsäure des Methylisobutylglutarimids, da bei der Dest. (Kp_{760}. 295°) das Imid der Cissäure (F. 78°, unl. in Sodalsg.) u. das Nitril der Transsäure erhalten werden. Durch Salzsäure wird sie in ein Gemisch von Transglutarsäure und Cisglutarimid verwandelt. Durch 50%ige Schwefelsäure wird die vollständige Hydrolyse des Nitrils oder Imids erreicht.

3. Bei der Kondensation von Bromisobuttersäureester mit Natriumisobutylmalonsäureester oder Natriumcyanessigester in Bzl.-Lsg.: Bei der Kondensation von Bromisobuttersäureester mit Natriumcyanessigsäureester in alkoh. Lsg. und nachfolgender Zugabe von Isobutylbromid. *α-α-Dimethyl-α'-isobutyl-α'-cyanbernsteinsäureäthylester*, $COOC_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(C_4H_9)(CN)(COOC_2H_5)$. Kp_{20}. 180°. Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge und dann beim Ansäuern eine Paste der Cyansäure. Bei vollständiger Verseifung mit 50%iger Schwefelsäure entsteht *α-α-Dimethyl-α'-isobutylbernsteinsäure*, $COOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(C_4H_9)COOH$. Prismen aus W., F. 141°.

Vers. über die Oxydation der Methylisobutylglutarsäure, deren Studium die Hauptaufgabe dieser Arbeit bildete, mit Kaliumpermanganat entweder bei 60° oder in der Kälte, zeigten, dafs der gröfsere Teil der S. unverändert zurückerhalten wird. Die Oxydationsprodd. bestehen aus Oxalsäure, Isobutylmalonsäure, einer Fettsäure (Isobutylessigsäure?), zwei fl. SS., von denen eine eine *Hydroxysäure*, $C_{10}H_{18}O_5$, und die andere eine *ungesättigte Säure*, $C_{10}H_{16}O_4$, zu sein scheint, u. eine krystallinische *Säure* vom F. 80° u. derselben Zus. Diese SS. entstehen nur in sehr kleiner Menge u. sind schwer zu trennen. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 154—55. 29/6.) Posner.

W. L. Lawrence, *Methylisoamylbernsteinsäure.* II. Das Anil der Trans-α-methyl-α'-isoamylbernsteinsäure hat den F. 118° u. das der Cissäure den F. 116°. Die teilweise Umwandlung der Cis- in die Transmodifikation kann durch Erhitzen mit Salzsäure erreicht werden, u. die umgekehrte Rk. durch Erhitzen der Transsäure mit Essigsäureanhydrid auf 210°. Das Cisanhydrid wird mit Phosphorpentabromid, Brom u. A. in *α-Brommethylisoamylbernsteinsäureäthylester*, $C_{14}H_{25}O_4Br$ (Kp_{20}. 155°), umgewandelt, u. diese liefert beim Eingießen in heiße alkoh. Kalilauge das Kaliumsalz der *Isoamylcitrakonsäure*, $COOH \cdot C(CH_3) : C(C_5H_{11})COOH$. Die Oxydation der Methylisoamylbernsteinsäure mit Kaliumpermanganat giebt ähnliche Resultate, wie die Oxydation der isomeren Methylisobutylglutarsäure (s. vorhergehendes Ref.). Es wurde nur eine kleine Menge der S. oxydiert, und diese lieferte Oxalsäure, eine fl. *Säure* $C_{10}H_{16}O_4$ und eine *Laktonsäure* von gleicher Zus. vom F. 103°. In einer früheren Arbeit (Proceedings Chem. Soc. **15**. 163) ist zu verbessern, daß *Isoamylbernsteinsäure* den F. 83—84°, nicht 76° hat. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 156. 29/6.)
POSNER.

J. Mac Crae und **T. S. Patterson**, *Die Mono- und Diacetyl- und Phenacetyldiäthyltartrate.* Die Darst. der Monoacetyl-, Diacetyl-, Monophenacetyl- u. Diphenacetyldiäthyltartrate ist bekannt, doch machte ihre Reinigung große Schwierigkeiten. Das spezifische Drehungsvermögen dieser Substanzen wurde bestimmt und ergab folgende Resultate:

Monoacetyldiäthyltartrat	$[\alpha]_D^{20} = +9{,}30°$
Diacetyldiäthyltartrat	$[\alpha]_D^{100} = +6{,}30°$
Monophenacetyldiäthyltartrat . . .	$[\alpha]_D^{20} = +30{,}38°$
Diphenacetyldiäthyltartrat	$[\alpha]_D^{20} = +17{,}92°$.

Es werden Vergleiche angestellt einerseits zwischen den Reihen der Monoacidyltartrate, wobei sich zeigt, daß das Phenacetylradikal einen viel größeren Einfluß ausübt, als die Acetylgruppe, andererseits in der Reihe der Diacidyltartrate, wo sich Acetyl- und Phenacetylradikale ähnlich verhalten, jedoch völlig verschieden von der Toluylgruppe. Bemerkenswert ist die Regelmäßigkeit des Einflusses, der durch die successive Einführung zweier Acidylgruppen ausgeübt wird. Die erste Acidylgruppe läßt die Drehung des Diäthyltartrats anwachsen, während die zweite die Drehung der Monoacidylverb. wieder vermindert. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 161—62. 29/6.)
POSNER.

Henry E. Armstrong u. **S. S. Napper**, *Benzol-o-disulfonsäure.* Die Vff. haben Benzol-o-disulfonsäure durch Anwendung von LEUCKART's Xanthatmethode (J. pr. Chem. **41**. 179) auf p-Bromanilin-o-sulfonsäure dargestellt. So ist eine Reihe von Verbb. erhalten worden, die mit den von WALTER (Proceedings Chem. Soc. **11**. 141) aus Sulfanilsäure dargestellten korrespondieren. *Kalium-p-bromphenylxanthat-o-sulfonat* ist ll. in W., aus dem es mit 10 Mol. W. krystallisiert. Wird es mit Schwefelsäure oder alkoh. Kalilauge hydrolysiert, so liefert es die korrespondierende Thiophenolsulfonsäure, $C_6H_3Br(SH)SO_3H$, oder ihr Kaliumsalz. Bei der Verseifung mit wss. Kalilauge oder beim Zersetzen durch Erhitzen auf 200° entsteht auch das Thiophenetolsulfonat, $C_6H_3Br(SC_2H_5)SO_3K$. *Brombenzol-3,4-disulfonsäure* wird bequem dargestellt durch direkte Oxydation des Xanthats mit Kaliumpermanganat. Ihr *Sulfochlorid* krystallisiert in monosymmetrischen Prismen vom F. 88°. Das *Amid* krystallisiert in schönen, anorthischen Prismen, das Anilid in monosymmetrischen Platten vom F. 182°. Es wird durch Kochen seiner wss. Lsg. mit Zinkstaub und Soda in *Benzol-o-disulfonsäure* übergeführt. Das Natriumsalz ist sll. in W., aus dem es in langen durchsichtigen Prismen krystallisiert. Das Bariumsalz ist wl. in W. u. krystallisiert in glänzenden Platten. Es wird durch Phosphorpentachlorid in das entsprechende

Chlorid übergeführt. Monosymmetrische Prismen vom F. 143°. *Amid.* Monosymmetrische Prismen. F. 252°. *Anilid.* Monosymmetrische Prismen. F. 241°. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 160—61. 29/6.) POSNER.

Henry E. Armstrong, *Phenylacetylchloramin und analoge Verbindungen.* Vf. macht auf die Verschiedenheiten aufmerksam, die sich in den Beschreibungen der Eigenschaften des Phenylacetylchloramins finden, und diskutiert die Art, in der es isomere Umlagerung erleidet. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 160. 29/6.) POSNER.

Ida Smedley, *Benzylanilinsulfonsäuren.* Diese SS. sind dargestellt worden, um ihr Verhalten mit dem der entsprechenden Methyl- und Äthylderivate (EVANS, Proceedings Chem. Soc. **11**. 235; **12**. 234) zu vergleichen. Anilin-p-sulfonsäure läfst sich leicht benzylieren, wenn man die wss. Lsg. ihres Natriumsalzes mit Benzylchlorid und Alkali erwärmt. Es bilden sich die Mono- oder Dibenzylderivate je nach den angewandten Mengenverhältnissen. Die m-S. wird mit gröfster Leichtigkeit dibenzyliert. In ihrem Verhalten gegen Brom ähneln die dibenzylierten SS. den dimethylierten. Man kann daher annehmen, dafs Benzyl keine Verdrängung der Sulfongruppe bewirkt, wie wenn es in Phenol-p-sulfonsäure an Stelle des Hydroxylwasserstoffs eingeführt wird, aber es hat einen Einfluſs, der von dem durch Methyl oder Äthyl ausgeübten sicher verschieden ist. So ist es charakteristisch für Dimethyl- u. Diäthylsulfanilsäuren, dafs sie, wenn sie mit Brom behandelt werden, in eine o-bromierte S. verwandelt werden, die sich mit Brom noch zu verhältnismäfsig beständigen Perbromiden verbinden können. Die Dibenzylsäure liefert eine ähnliche dibromierte S., die aber kein Perbromid bildet. Sie verliert jedoch bei weiterer Einw. von Brom ihr Benzyl. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 160. 29/6.) POSNER.

Henry E. Armstrong u. **W. Berry**, *Metasulfonierung des Anilins.* Einer der Vff. hat gezeigt, dafs man, um m-Derivate von Aminen darzustellen, so weit als möglich den gewöhnlichen o-p-orientierenden Einfluſs der Amidogruppe paralysieren muſs, so dafs der Angriff im Kern stattfinden kann. Im Fall des Anilins scheint Schwefelsäure allein den nötigen schützenden Einfluſs auszuüben, denn wenn das Sulfat in einem grofsen Überschufs von Chlorsulfonsäure gelöst wird, kann das Gemisch auf 30—40° erhitzt werden, ohne dafs eine nennenswerte Menge Chlorwasserstoff entwickelt wird. Unter diesen Bedingungen ist die Chlorsulfonsäure als sulfonierendes Agens nicht stark genug, um auch nur das Sulfamat zu bilden. Wird Anilinsulfat zu einer genügend starken rauchenden Schwefelsäure hinzugefügt, so wird es zum Teil in die m-Sulfonsäure übergeführt, indem der Kern anscheinend direkt angegriffen wird. Man kann also Anilin je nach Wunsch sowohl in p-, wie o-, wie m-Sulfonsäure überführen. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 159. 29/6. POSNER.

Henry E. Armstrong und **Eduard W. Lewis**, *Über den hindernden Einfluſs der Esterifikation auf die Substitution in Phenolen.* Der hindernde Einfluſs auf die Substitution, der hervorgerufen wird durch Einführung von Methyl, Äthyl oder Benzyl an Stelle von Hydroxylwasserstoff in Phenol-p-sulfonsäure ist von ARMSTRONG (Proceedings Chem. Soc. **15**. 177; C. **99**. II. 249) berichtet worden. Es ist gezeigt worden, dafs Benzoyl einen sehr bemerkenswert hindernden Einfluſs auszuüben scheint, da vorläufige Verss. gezeigt haben, dafs benzolierte Phenyl-p-sulfonsäure unter Bedingungen, unter denen unbenzoylierte S. in Tribromphenol übergeführt wird, unangegriffen bleibt. Diese Beobachtung ist bestätigt, und die Verss. sind weiter ausgedehnt worden, um die Wirkung von Radikalen überhaupt zu bestimmen. Aufser Benzoyl üben Phenylsulfonyl, $C_6H_5SO_2$, Benzylsulfonyl, $C_6H_5CH_2SO_2$, und das Radikal der REYCHLER'schen Camphersulfonsäure, $C_{10}H_{15}OSO_2$, vollständigen Schutz gegen Brom aus. Auch Pikryl, $C_6H_2(NO_2)_3$, scheint sicl. wie Benzoyl zu verhalten,

aber infolge der Unbeständigkeit des Pikrylphenol-p-sulfonats in wss. Lg. ist es schwer, die durch Brom bewirkte Umwandlung genau zu verfolgen. Acetyl übt andererseits einen Einfluſs aus, der ähnlich ist dem von Methyl u. Äthyl ausgeübten. Das komplexe Radikal Phenacyl, $C_6H_5COCH_2$—, das sich vom Acetophenon ableitet, wirkt ebenso wie Acetyl. Schwierigkeit hat sich gezeigt bei der Bestimmung des Einflusses des isomeren Radikals Phenacetyl, $C_6H_5CH_2 \cdot CO$—, infolge der Unbeständigkeit des Äthers, den es bildet. Anscheinend gleicht es dem Acetyl. Um sicher zu stellen, ob ein bestimmter Einfluſs ausgeübt wird von Wasserstoff in Verb. mit dem Kohlenstoffatom, das an den Phenolsauerstoff gebunden wird, wurde tertiäres Butyl in Phenol-p-sulfonat eingeführt. Der durch dieses Radikal ausgeübte Einfluſs scheint von dem von Methyl oder Äthyl ausgeübten verschieden zu sein, denn beim Behandeln des Sulfonats mit einer molekularen Menge Brom wird nur Monobromsulfonat erhalten; das Sulfonradikal bleibt intakt, aber bei Anwendung eines zweiten Moleküls Brom wird es entfernt. Die Methyl- u. Äthylderivate werden zum groſsen Teil direkt in p-Bromphenoläther verwandelt. Mit Rücksicht auf diese Beobachtung sollen noch andere Alkylderivate untersucht werden. (Proceedings Chem. Soc. 16. 157—58. 29/6.) Posner.

Henry E. Armstrong u. **Percy C. C. Isherwood**, *Die Bromierung von Oxyazoverbindungen.* Die kürzlich von Hewitt u. Aston und von Auwers gemachten Beobachtungen beweisen unzweifelhaft, daſs die Verb., die durch Rk. von Phenol mit einem Diazobenzolsalz entsteht, sich als Benzolazophenol verhält, und es ist ohne Zweifel, daſs das isodynamische Hydrazon nur in Ggw. von SS. in Erscheinung tritt. Das Gleichgewicht wird jedoch nach beiden Richtungen leicht gestört, und in solchen Fällen kann die Konstitution endgültig nur aus physikalischen Eigenschaften bestimmt werden. Die Vff. haben sich, wie sie sagen, zu sehr von dem groſsen Unterschied beeinflussen lassen, den die Verb. im Vergleich zu seinem Äthylderivat gegen einen Überschuſs von Brom zeigt, aber es ist anscheinend nicht nötig, hieraus zu folgern, daſs die beiden Verbb. in ihrer Struktur verschieden sind, da diese Unähnlichkeit ihre Erklärung findet in den vorstehend entwickelten Gesetzen der Substitution in Bzl.-Verbb. Die Umwandlung von Benzolazophenol in Benzolazodibromphenol und dessen Spaltung durch überschüssiges Brom in Diazobenzol und Tribromphenol ist vergleichbar mit der Umwandlung der Phenol-p-sulfonsäure, zuerst in das Dibromsulfonat und dann in Tribromphenol und Schwefelsäure. Äthylierung übt einen hindernden Einfluſs aus, wie im vorstehenden Ref. ausgeführt worden ist; indem Benzolazophenetol durch Brom in Ggw. von Natriumacetat nur in Benzolazomonobromphenetol übergeführt wird. Diese Verb. entsteht auch, wenn eine Lg. des Phenetols in Eg. bromiert wird, aber zu gleicher Zeit entsteht ein „Hydrobromidperbromid", das gegen reduzierende Agenzien leicht sein Brom abgiebt. In einer früheren Arbeit (Proceedings Chem. Soc. 15. 243; C. **1900**. I. 290) ist der Fehler gemacht worden, aus den mit letztgenannter Substanz gemachten Beobachtungen zu folgern, daſs Benzolazo-o-bromphenetol eine leicht reduzierbare Substanz sei. Da die Trennung der Azogruppe in Hewitt und Aston's Benzolazodi-o-bromphenol durch Brom auch in Ggw. von Natriumacetat bewirkt wird, kann nicht gefolgert werden, daſs die Trennung eine Folge der B. des Hydrazons ist, und die Beständigkeit des Benzolazophenetols muſs daher der Veränderung zugeschrieben werden, die durch Ersatz des Hydroxylwasserstoffs hervorgerufen worden ist. Die groſse Leichtigkeit, mit der die Verb. die Hydrazonform annimmt, zeigt sich darin, daſs, wenn das Natriumacetat fortgelassen wird und 2 Mol. Brom angewandt werden, Benzolazodi-o-bromphenol in Bromdiazobenzol und Tribromphenol gespalten wird, auch wenn die Substanz nur in Essigsäure gelöst ist. Benzoyliertes Benzolazophenol ebenso wie benzolierte Phenol-p-sulfonsäure bleibt unangegriffen von Brom. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 158—59. 29/6.) Posner.

Johannes Thiele und **Heinrich Eichwede**, *Über die Einwirkung von Äthylnitrit auf trisubstituierte Phenole.* Salpetrige S. reagiert mit Phenolen unter B. von Chinonoximen, auf in o- und p-Stellung trisubstituierte Phenole wirkt sie (resp. ihre Ester, wie Äthyl- u. weniger vorteilhaft Amylnitrit) schnell und ziemlich glatt oxydierend ein; so entsteht z. B. aus Mesitol ein Aldehyd, der sich durch seine Derivate als Oxyaldehyd, und zwar, da er beim Schmelzen mit KHO p-Oxymesitylensäure (Mesitol selbst geht dabei hauptsächlich in die o-Oxysäure über) liefert, als p-Oxymesitylenaldehyd charakterisiert. Ganz anders als auf Mesitol verläuft die Einw. von Äthylnitrit auf gebromte trisubstituierte Phenole, in ihnen wird stets ein orthoständiges Br-Atom durch NO_2 ersetzt; das CH_3 der gebromten Kresole ist jedoch nicht zur Aldehydgruppe oxydierbar. Es scheint somit Br nur in o-, CH_3 nur in p-Stellung gegen Äthylnitrit reaktionsfähig zu sein, denn in der durch Bromieren der β-Kresotinsäure leicht zu erhaltenden p-Brom-β-kresotinsäure wird das Carboxyl sehr allmählich durch NO_2 verdrängt, wobei sich das gleiche p-Brom-o-nitro-o-kresol bildet, das man auch aus o-p-Dibrom-o-kresol erhält; die Ester der Bromkresotinsäure reagieren im gleichen Sinne wie die S., aber außerordentlich langsam u. unvollständig.

p-Oxymesitylenaldehyd, $C_6H_2(OH)^1(CH_3)_2^{3,5}CHO^4$. B. Durch 12—16stündige Einw. von 32 g Äthylnitrit auf 10 g Mesitol in konz. alkoh. Lsg.; farblose, perlmutterglänzende Blättchen (aus Bzl.), F. 113,5—114°, ll. in h., wl. in k. W. mit gelber Farbe und schwach saurer Rk., l. in Alkali mit tief gelber Farbe. Reagiert weder mit fuchsinschwefliger S. oder Diazobenzolsulfonsäure, noch reduziert er ammoniakalisch-alkal. Silberlsg. — *Triacetat*, $C_6H_2 \cdot OC_2H_3O \cdot (CH_3)_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_3O)_2$. B. aus dem Aldehyd, Acetanhydrid u. sehr wenig H_2SO_4; stark lichtbrechende Krystalle (aus Holzgeist), F. 95°. — *Benzoat*, $C_6H_2 \cdot OCOC_6H_5 \cdot (CH_3)_2 \cdot CHO$. Nach Schotten-Baumann; kompakte Krystalle (aus Lg.), F. 105°. — *Phenylhydrazon.* Krystallpulver (aus verd. Holzgeist), F. 143°. — *Phenylhydrazon des Benzoats.* Farblose Nadeln (aus A.), F. 184°. — *p-Oxymesitylenaldoxim*, $C_6H_2(OH) \cdot (CH_3)_2 \cdot CH : NOH$. Farblose Nadeln (aus Bzl. und Äthylacetat), F. 169,5°, ll. in A., wl. in Ä., swl. in Bzl.; nicht umlagerungsfähig. Chlorhydrat, F. 157° (Zers.). — *Diacetylverb. des Oxims*, $C_6H_2 \cdot OC_2H_3O \cdot (CH_3)_2 \cdot NOC_2H_3O$. B. aus dem Oxim, Acetanhydrid u. einer Spur H_2SO_4; Krystalle (aus CS_2), F. 113°, ll. in organischen Lösungsmitteln, unl. in k. W., zers. sich teilweise beim Umkrystallisieren aus hochsd. Lösungsmitteln. — *Acetat des p-Oxymesitylensäurenitrils*, $C_6H_2 \cdot OC_2H_3O^1(CH_3)_2^{3,5}CN^4$. B. beim Kochen des Oxims, resp. seiner Diacetylverb. mit überschüssigem Acetanhydrid; feine, weiße Nadeln (aus Lg.), F. 98°. — *p-Oxymesitylensäurenitril*, $C_6H_2 \cdot OH(CH_3)_2CN$. Entsteht aus dem acetylierten Nitril in methylalkoh. Lsg. und alkoh. KHO bei gewöhnlicher Temperatur; glänzende Nadeln (aus Lg.), F. 126° (aus Bzl., wahrscheinlich benzolhaltig, F. 111,5°). Wird beim Kochen mit verdd. SS. oder Alkalien nicht verseift. — *p-Oxymesitylensäureimidoäther*, $C_6H_2 \cdot OH^1 \cdot (CH_3)_2^{3,5}C(:NH)OC_2H_5$. B. aus dem beim Einleiten von HCl in die sd. abs.-alkoh. Lsg. des Oxynitrils entstehenden, in k. W. wl. Chlorhydrat und Na-Acetat; Krystalle (aus Bzl.), F. 144° (Zers.). Spaltet beim Kochen mit verd. NaOH Alkohol ab unter Rückbildung des Oxynitrils; nur beim Schmelzen mit KOH gehen beide Körper in p-Oxymesitylensäure über.

o,p-Dibrom-o-nitrophenol, $C_6H_2OH^1NO_2^2Br_2^{4,6}$. B. durch mehrtägige Einw. von Äthylnitrit auf eine konz. abs.-alkoh. Lsg. von Tribromphenol. Krystalle (aus A.). F. 117,5°. Identisch mit dem durch Bromieren von o-Nitrophenol dargestellten Körper. Geht durch Reduktion mittels konz. $SnCl_2$-HCl-Eg.-Lsg. in *4,6-Dibrom-2-amidophenol*, schwach gelbgrün gefärbte Nadeln (aus A.), F. 99°, über. Sulfat, $(C_6H_5ONBr_2)_2 \cdot H_2SO_4$. Blättchen, die sich schnell rötlich färben.

In gleicher Weise entsteht aus o-Dibrom-p-kresol (dargestellt durch Bromieren von p-Kresol in Eg. bei Ggw. von Fe, F. 49°) *o-Nitro-o-brom-p-kresol*, $C_6H_2OH^1NO_2^2 \cdot CH_3^4Br^6$, das man auch beim Bromieren von o-Nitro-p-kresol erhält; glänzende, gelbe

Nadeln (aus A.), F. 69°. $SnCl_2$-HCl-Eg.-Lsg. reduziert es zum *o-Amido-o-brom-p-kresol*, farblose Nadeln (aus A.), F. 93°, wl. in k. W. Chlorhydrat, dünne Blättchen, die sich bei 240—250° schwärzen.

Auf eine absol.-alkoh. Lsg. von o-p-Dibrom-o-kresol reagiert Äthylnitrit unter B. von *o-Nitro-p-brom-o-kresol*, $C_6H_2OH^1NO_2^2Br^4CH_3^6$, gelbe Nadeln oder Blättchen (aus A.), F. 88°. Die gleiche Verb. entsteht, obschon bedeutend langsamer, wenn man eine alkoh. Lsg. von *p-Brom-β-kresotinsäure* (aus β-Kresotinsäure, OH : COOH : CH_3 = 1 : 2 : 6, u. der berechneten Menge Br bei Ggw. von Fe-Pulver dargest.), weiße Nadeln (aus Bzl. + Äthylacetat), F. 231—232° (Zers.), 3—4 Wochen lang mit Äthylnitrit stehen läßt, wobei ein Teil der S. unverändert bleibt. — *p-Brom-β-kresotinsäure-methylester*. Weiße Nadeln (aus A.), F. 109°. — *Äthylester*. Nadeln (aus A.), F. 75°. (LIEBIG's Ann. **311**. 363—79. 14/6. [31/3.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch.) HELLE.

H. Cousin, *Wirkung der Salpetersäure auf Trichlorguajakol.* Das Tetrachlor- und Tetrabromguajakol geht durch Einw. von HNO_3 in Tetrachlor-, bezw. Tetrabrom-o-chinon über (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 67; C. **1900**. I. 189). Das *Trichlorguajakol* verhält sich bei der gleichen Behandlung anders. Auf allmählichen Zusatz von 10 ccm HNO_3 zu einer Lsg. von 10 g Trichlorguajakol in 50 ccm Essigsäure färbt sich die Fl. zunächst rot, entwickelt sodann nitrose Dämpfe und scheidet nach einiger Zeit Krystalle der *Verbindung* $C_{13}H_5O_4Cl_5$ ab. Kleine, abgeplattete, orangerote Nadeln oder Blättchen, unl. in W., l. in A., Ä. und Essigsäure, F. 158—162°. Krystallisiert mit 1 Mol. Bzl. in großen, orangeroten Prismen von der Zusammensetzung $2C_{13}H_5O_4Cl_5 + C_6H_6$, die langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 100° ihr Bzl. verlieren. Die Verb. $C_{13}H_5O_4Cl_5$ wird in alkoh. Lsg. leicht durch SO_2 zu der *Verbindung* $C_{13}H_7O_4Cl_5$, kleine, ziemlich voluminöse, farblose, an der Luft schnell braun werdende Prismen aus Bzl., unl. in W., l. in A., Ä. und h. Bzl., F. 166—167°, reduziert. $FeCl_3$ ruft in der alkoh. Lsg. eine schöne, grüne, durch Alkali in violett übergehende Färbung hervor, HNO_3 regeneriert die orangerote Verb. $C_{13}H_5O_4Cl_5$.

Aus dem chemischen Verhalten der Verb. $C_{13}H_5O_4Cl_5$ — sie fixiert bei der Einw. von Reduktionsmitteln 2 H und geht dabei in einen farblosen Körper von Phenolcharakter über, sie enthält eine Methoxylgruppe und liefert bei der Zinkstaubdest. Diphenyl — geht hervor, daß sie gleichzeitig durch Oxydation und Kondensation entstanden ist und zu der Klasse der Chinone gehört. Nach Ansicht des Vf.'s käme der Verb. $C_{13}H_5O_4Cl_5$ eine der beiden nachstehenden Formeln:

$$\overline{O\cdot(OCH_3)Cl_2C_6\cdot C_6HCl_2(OH)\cdot O}, \quad \overline{O\cdot(CH_3O)HCl_2C_6\cdot C_6Cl_2(OH)\cdot O}$$

und eine der beiden folgenden Formeln:

$$(OCH_3)(OH)Cl_2C_6\cdot C_6HCl_2(OH)_2, \quad (OCH_3)(OH)HCl_2C_6\cdot C_6Cl_2(OH)_2$$

dem farblosen Reduktionsprod. zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 53—55. [2/7.*].) DÜSTERBEHN.

Johannes Thiele und **Ernst Winter**, *Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Chinone.* Bekanntlich wird Chinon durch Acetanhydrid bei Ggw. von etwas konz. H_2SO_4 glatt in Oxyhydrochinondiacetat verwandelt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1247; C. **98**. II. 31). Obwohl über die Rolle, welche die H_2SO_4 bei dieser, sowie anderen Acetylierungen spielt, Genaueres nicht bekannt ist, erscheint es doch nicht ausgeschlossen, daß sich aus der H_2SO_4 u. dem Acetanhydrid dabei ein gemischtes Anhydrid bildet:

$$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 + H_2SO_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot SO_3H + HO_2C\cdot CH_3,$$

welches das wirksame Agens vorstellt; bei der Acetylierung wird die H_2SO_4 regeneriert, so daſs sie stets von neuem mit noch vorhandenem Anhydrid zu reagieren vermag:

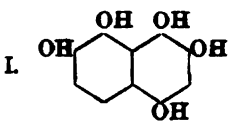
$$C_6H_5 \cdot OH + CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot SO_3H = C_6H_5 \cdot OC_2H_3O + HO \cdot SO_3H.$$

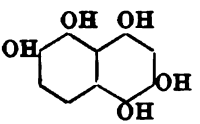
Ersetzt man die H_2SO_4 durch Zinkchlorid, so wirkt das Gemisch häufig ähnlich wie Acetylchlorid, so z. B. beim Chinon, das dadurch in *Chlorhydrochinondiacetat* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1249), rhombische Tafeln (aus Holzgeist), F. 71—72°, übergeführt wird.

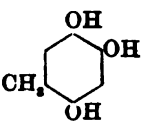
Die beiden Naphtochinone liefern beim Behandeln mit Acetanhydrid u. H_2SO_4 (bei 30—40°) das gleiche *1,2,4-Trioxynaphtalintriacetat*, nadelige Krystallaggregate (aus A.), F. 134—135°, u. dieses entsteht, im Gegensatze zum Verhalten des Chinons, auch bei Ggw. von $ZnCl_2$; Chlornaphtohydrochinone wurden dabei nicht gefunden. — *1,2,4-Trioxynaphtalin*. B. durch Verseifen des Triacetats mittels alkoh. HCl; fast farblose, durch Oxydation sich schnell dunkel färbende Nadeln (aus Bzl.), F. 154°, swl. in Bzl., ll. in W., Ä., A.

Oxynaphtochinon, das sich schon beim Stehen einer alkoh. Lsg. des Trioxynaphtalins in der rubinroten Modifikation, F. 186—188° (bei 190° Zers.), abscheidet, und das vorteilhaft durch Oxydation des Trioxynaphtalins mittels schwefelsaurer Bichromatlsg. in gelben Nadeln erhalten wird, giebt bei gelindem Erwärmen mit Acetanhydrid und entweder H_2SO_4 oder $ZnCl_2$ nur ein einfaches Acetylderivat, das *Oxynaphtochinonacetat*, glänzende gelbe Blättchen (aus A.), F. 130°. Der eine weitere Einw. des Acetanhydrids verhindernde Einfluſs des Hydroxyls macht sich auch dann bemerkbar, wenn die Hydroxyle im anderen Kern stehen.

Naphtazarin wird beim Eintragen in ein Gemisch von Acetanhydrid u. H_2SO_4 oder $ZnCl_2$ und schlieſsliches Erwärmen auf 80° leicht in das *Naphtazarindiacetat*, F. 189°, umgewandelt. Erst bei wochenlangem Stehen mit dem Gemisch geht es in ein *Pentaoxynaphtalinpentaacetat*, weiſses Krystallpulver (aus A.), F. 179°, über. Das beim Verseifen mit alkoh. H_2SO_4 entstehende zugehörige *Pentaoxynaphtalin* I. oder II.







oxydiert sich sehr leicht zu einem *Trioxynaphtochinon (Oxynaphtazarin)*, rotes Krystallpulver (aus Xylol), F. 195°, dessen Alkalisalze swl. violette Ndd. sind; ob dieses mit dem von AGUIAR u. BAYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **4**. 439) erhaltenen identisch ist, konnte wegen Materialmangels nicht festgestellt werden.

Fast so leicht wie Chinon reagiert Toluchinon mit Acetanhydrid und H_2SO_4 bei 50—60° unter B. eines *Trioxytoluoltriacetats*, weiſses Krystallpulver, F. 114—115°; dem beim Verseifen mit methylalkoh. H_2SO_4 daraus entstehenden *Trioxytoluol*, weiſse, schief abgeschnittene Prismen (aus Bzl.), F. 131—132°, kommt, da es durch geeignete Oxydation (s. folg. Ref.) in *Oxyhydrochinonaldehyd* übergeführt werden kann, Formel III. zu.

Während Oxyhydrochinon bis jetzt nicht in Oxychinon umgewandelt werden konnte, läſst sich das *p-Oxytoluchinon*, das man durch Oxydation des Trioxytoluols mit konz. $FeCl_3$-Lsg. als gelbes Krystallpulver oder glänzende, gelbe Blättchen (aus Bzl. und dann Xylol), F. 142° (Zers.) erhält, verhältnismäſsig leicht isolieren. Es ist wie das Oxynaphtochinon eine starke S. u. äuſserlich dem isomeren Methoxychinon sehr ähnlich. Acetanhydrid und H_2SO_4 wandeln es zuerst in das sehr leicht verseifbare, beim Aufbewahren sich zers. *Oxytoluchinonacetat*, gelbe, dünne Prismen (aus Lg.), F. 75—76°, bei längerer Einw. aber in *Tetraoxytoluoltetracetat*, weiſses Krystall-

pulver (aus Holzgeist), F. 132—133°, um; beim Verseifen mit verd. alkoh. H_2SO_4 liefert letzteres ein *Tetraoxytoluol*, weifses, durch Oxydation sich schnell braun färbendes Krystallpulver (aus Toluol), F. 170—171°, swl. in Bzl. u. dessen Homologen, unl. in Lg. Die Eintrittstelle des vierten Hydroxyls ist nicht ermittelt worden. (LIEBIG's Ann. **311**. 341—52. 14/6. [31/3.] München. Chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wiss.) HELLE.

Johannes Thiele und **Ernst Winter**, *Über Oxydationen bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure.* Das in vorst. Ref. beschriebene Acetylierungsverf. läfst sich bei methylierten aromatischen Verbb. dahin erweitern, dafs mit der Acetylierung die Oxydation der Seitenkette zur Aldehydgruppe verbunden werden kann, ohne dafs dabei der Kern zerstört wird. Die Oxydation, die zur B. der Aldehyddiacetate führt, bleibt fast völlig bei diesen stehen, ein deutlicher Beweis, dafs die Aufhebung der C : O-Doppelbindung, welch' letzterer die freien Aldehyde ihre leichte Oxydierbarkeit verdanken, dem tertiären Wasserstoff in den Aldehydacetaten einen ganz anderen Charakter giebt, als in den freien Aldehyden; bewirkt wird sie durch Zusatz von überschüssiger fester CrO_3 zur Lsg. der zu oxydierenden Substanz in einem Gemisch von Acetanhydrid u. konz. H_2SO_4, doch sind Mengenverhältnisse, Temperatur und Reaktionsdauer von Fall zu Fall zu variieren.

p-Nitrobenzaldehyddiacetat. B. Durch Oxydation von p-Nitrotoluol bei 0° bis +10°; weifse Prismen (aus A.), F. 125°. — *o-Nitrobenzaldehyddiacetat.* B. aus o-Nitrotoluol bei +5° bis 12°; weifse Prismen (aus Lg.), F. 87—88°. — *p-Kresylacetat*, durch Einw. von Acetanhydrid und H_2SO_4 auf p-Kresol dargestellt, farbloses Öl, Kp. 208—209°, liefert, oxydiert (Temperatur +5° bis 10°) *p-Oxybenzaldehydtriacetat*, breite, schief abgeschnittene Priamen (aus Lg.), F. 93—94°. — *Trioxybenzaldehydpentaacetat.* B. aus Trioxytoluoltriacetat (aus Toluchinon; s. vorst. Ref.) bei 5—10°; weifse, verfilzte Nadeln (aus A.), F. 130°. Das gleiche Prod. entsteht durch Einw. von Acetanhydrid u. H_2SO_4 auf *Oxyhydrochinonaldehyd* (GATTERMANN u. KOEBNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 282; C. **99**. I. 607).

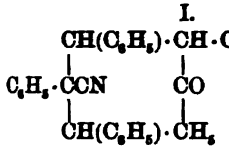
Terephtalaldehydtetraacetat. B. durch Oxydation von p-Xylol bei 5—10°; aus Terephtalaldehyd, Acetanhydrid u. H_2SO_4. Weifse Blättchen (aus A.), F. 164°, swl. in A.; beim Kochen mit verd. HCl entsteht daraus Terephtalaldehyd, F. 115—116°. — *Isophtalaldehydtetraacetat.* B. aus m-Xylol bei 5—10°; farblose Prismen (aus Holzgeist), F. 101°. Giebt beim Verseifen mittels verd. HCl Isophtalaldehyd, F. 89° (F. des Dioxims 180°).

o-Phtalaldehydtetraacetat. B. durch Oxydation von o-Xylol bei 5—10°; kleine Krystalle (aus Holzgeist), F. 132—133°. Bei der Dest. mit 5%iger H_2SO_4 im Dampfstrome findet Verseifung statt, der übergehende *o-Phtalaldehyd* wird mit Äthylacetat ausgeschüttelt und nach Entfernung des Lösungsmittels aus einem Gemisch von Lg. und PAe. krystallisiert; gelbliche, schwach nach Benzaldehyd riechende Krystalle, F. 55—56°, ll. in W. und den meisten organischen Lösungsmitteln aufser PAe. Chromsäure oxydiert ihn in der Kälte allmählich zu Phtalsäure. Wird eine mit einigen Tropfen Ammoniak versetzte wss. Lsg. des Aldehyds mit Essigsäure angesäuert, so färbt sich die Fl. einen Augenblick tief dunkelviolett und scheidet dann unter Entfärbung einen tief blauschwarzen, voluminösen Nd. ab; primäre Amine (Methyl-, Benzylamin) liefern bei gleicher Behandlung eine nicht so sehr empfindliche rosenrote, sekundäre Amine (Diäthylamin, Piperidin) dagegen keine Farbenrk.

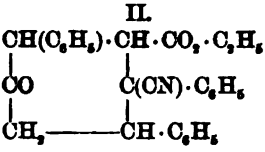
Das durch Einw. überschüssigen Hydroxylamins auf o-Phtalaldehyd in wss. Lsg. entstehende N-haltige Prod., weifse Nadeln (aus A.), F. 251° (Zers.) besitzt, entgegen der Angabe von MÜNCHMEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 509, Fufsnote), die Zus. $C_8H_6O_2N_2$, ist also kein Dioxim; durch Kochen mit SS. läfst sich daher kein Phtalaldehyd daraus abspalten. (LIEBIG's Ann. **311**. 353—62. 14/6. [31/3.] München. Chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wiss.) HELLE.

E. Erlenmeyer jun., *Über die Einwirkung von Benzyloyanid auf Zimmtsäureester.* WALTHER und SCHICKLER haben (J. pr. Chem. **55**. 347; C. **97**. II. 114) aus *Benzyloyanid* und *Zimmtsäureester* eine Verb. F. 162—163° gewonnen, der sie die Formel $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5 + H_2O$ gaben; Vf. hat gefunden, daſs diese Verb. nicht das primäre Einwirkungsprod. ist, sondern durch Verseifung aus dem primären entsteht, und daſs sie anders konstituiert ist. *Zimmtsäureester* addiert durch trockenes Natriumäthylat in der Eiskälte 1 Mol. Benzylcyanid direkt oder in Ggw. von Äther zur *Verbindung* $C_{19}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CH[CH(CN) \cdot C_6H_5] \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CN) \cdot C_6H_5] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Wird aus dem Reaktionsprod. durch Salzsäure als schnell erstarrendes Öl gefällt. Schöne, farblose Nädelchen aus A., F. 99—100°. In A., Ä., Eg., Bzl. ll.; in W. unl. Die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ mit gefärbt. Spaltet mit Alkalien kein Benzylcyanid ab. — Läſst man die Kondensation in der Wärme verlaufen, so reagieren 2 Mol. Zimmtsäureester: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN + 2C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = C_2H_5OH + C_{28}H_{25}O_3N$, und man bekommt neben dem Körper $C_{19}H_{19}O_2N$ eine *Verbindung* $C_{28}H_{25}O_3N =$ I. oder II.:

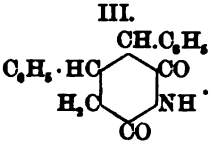
I.



oder II.



III.



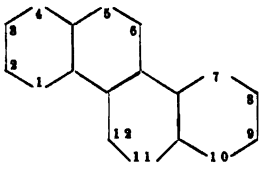
Durch konz. Salzsäure als erstarrendes Öl gefällt; mit A. von 96% ausgekocht und aus absolutem A. krystallisiert. Schöne, farblose Nadeln. F. 206—207°. In A., Bzl., Ä. wl.; in Eg. l., in W. unl. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ braunrot, dann dunkelrot. Nebenher entstehen noch Krystalle. F. 175—185°. — *Verbindung* $C_{17}H_{15}O_2N$ (*Cinnamylbenzyloyanid* von WALTHER u. SCHICKLER). B. Aus der Verb. $C_{19}H_{19}O_2N$ durch kurzes Verseifen mit alkoh. Kali. Weiche, verfilzte Nädelchen aus Bzl., F. 162—163°. Ist eine schwache S. und daher vermutlich *Diphenylglutarsäureimid* (III.).

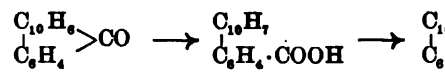
Die Reaktionen entsprechen den Anlagerungen von Methylenverbindungen, $>CH_2$, ungesättigte Verbb., $-CH : CH-$, wie sie seit CLAISEN und KOMNENOS (LIEBIG's Ann. **218**. 161) von verschiedenen Forschern beobachtet sind; desgleichen der Ringschluſs unter Abspaltung von A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2006—11. 9/7. [28/6.].) RASSOW.

Jeancard und Satie, *Über die Neroli- und Petit-grain-Öle.* Vff. haben die physikalischen Konstanten und den Estergehalt der in ihrer Fabrik im Laufe des Monats Mai 1899 dest. Neroliöle bestimmt und dabei Werte erhalten, die mit den Beobachtungen von CHARABOT u. PILLET (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 854; C. **98**. II. 1270) übereinstimmen. Die Ausbeute aus 1000 kg Blüten schwankte zwischen 1,181 und 0,930 kg, die D^{15}. zwischen 0,8758 und 0,8701, das $[\alpha]_D$ (d = 10 cm) zwischen +5,05 u. +3,13° u. der Estergehalt zwischen 17,66 u. 10,78%. Die Ausbeute scheint an schönen Tagen etwas gröſser zu sein, wie an Regentagen, der Estergehalt scheint weder vom Standort der Pflanze (Cannes, Cannet, Antibes), noch von der Witterung abhängig zu sein. — Vff. haben festzustellen versucht, ob ein Teil der Ester bei der Wasserdampfdest. verseift wird, auf welchen Umstand allgemein der verschiedene Geruch der Orangenblüten und des Neroliöles zurückgeführt wird. Sie stellten zunächst zum Vergleich ein Orangenblütenöl auf dem Wege der Enfleurage mit Hilfe von Vaselinöl dar und erhielten aus 1 kg Vaselinöl und 10 kg Orangenblüten 10 g Neroliöl von der D^{20}. 0,9220 und einem Estergehalt von 23,76%, dessen Geruch von dem des gewöhnlichen Neroliöles entschieden abwich. Die Unters. der Wasserdampf-

destillation frischer Orangenblüten liefs sichere Schlüsse über den Verlauf der Dest. nicht zu, doch dürfte zweifellos bei der Dest. eine teilweise Verseifung der Ester stattfinden und zwar von mindestens 5—6%, wenn man, wie es die Vff. thun, als Minimalgehalt des Orangenblütenöls 23,76% Ester festsetzt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 605—8. 5/7. Cannes. Lab. d. Firma JEANCARD & GAZAN.) DÜSTERBEHN.

C. Graebe und **F. Hönigsberger**, *Über die Oxydationsprodukte des Chrysens.* Im Chrysen, dessen Formel in nebenstehendes Schema aufzulösen ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 826; C. **96**. I. 1067) existiert kein Unterschied zwischen einer Naphtylen- u. einer Phenylengruppe; ein solcher tritt vielmehr erst ein beim Übergange des Chrysens in Chrysochinon, wobei entweder die C-Atome 5 und 6 oder 11 und 12 sich mit O verbinden. Wird Chrysochinon oxydiert, so werden beide Naphtalinringe des Chrysens schliefslich in gleicher Weise angegriffen, die C-Atome 6 u. 12 werden abgespalten, 5 und 11 liefern die beiden Carboxyle, u. die den Naphtalinringen gemeinschaftlichen C-Atome gehen in CO—CO über, d. h. es entsteht Diphtalylsäure, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, als deren weiteres Oxydationsprod. Phtalsäure auftritt. Über die Art und Weise, wie diese Oxydation verläuft, haben sich Anhaltspunkte aus den Verss. der Vff. nicht ergeben. Weit leichter als Chrysochinon wird Chrysoketon durch $KMnO_4$ zu Diphtalylsäure oxydiert. Oxydation und gleichzeitig auch Aufspaltung eines der Naphtalinringe im Chrysochinon wird durch schmelzendes KOH, besonders bei Ggw. eines Oxydationsmittels, bewirkt; als Zwischenprod. entsteht dabei hauptsächlich Chrysoketon, aus dem ebenso wie aus Chrysochinon durch Aufspalten die beiden Chrysensäuren entstehen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 680; C. **1900**. I. 816):





Der Vers., die bei der Oxydation des Chrysochinons nicht auftretende Phenylnaphtalindicarbonsäure aus Chrysochinonoxim mit Hilfe BECKMANN'scher Umlagerung darzustellen, gelang nicht, da sich die dabei entstehenden Amidosäuren $NH_2 \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ und $HOOC \cdot C_{10}H_6 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ nicht in die gesuchte Phenylnaphtalindicarbonsäure umwandeln lassen. Erfolgt die Umlagerung des Chrysochinonoxims bei 130—140°, so erhält man neben einer Amidosäure auch eine Chrysoketoncarbonsäure.

Chrysochinon. Darst. durch 8—9-stünd. Kochen unter Rückfluſs von 50 g gut gepulvertem Chrysen mit 500 g Eg. und 200—220 g $Na_2Cr_2O_7$; von unverändertem KW-stoff, sowie Chrysohydrochinon läſst sich das Chinon durch Behandlung der alkoh. Lsg. des Rohprod. mit $NaHSO_3$-Lsg. trennen. Nadeln (aus Bzl. oder Toluol), Blättchen oder Tafeln (aus h. Eg.), F. 235° (korr. 239,5°). Die schön blau gefärbte Lsg. in konz. H_2SO_4 giebt bei starker Verdünnung ein charakteristisches Absorptionsspektrum, ein breites, dunkles Band von λ 610—540; konz. Lsgg. löschen den orangen, den gelben und ein Stück des grünen Teiles des Spektrums aus. Chrysochinon wird durch Chromsäure nur schwierig angegriffen, beim Kochen mit verd. $KMnO_4$-Lsg., wobei jedoch ein groſser Teil des Chinons unverändert bleibt, liefert es ebenso wie *Chrysoketon* (neben verhältnismäſsig reichlichen Mengen Phtalsäure) *Diphtalylsäure.* Kaliumsalz, $K_2 \cdot C_{18}H_8O_6$. Farblose Krystalle, deren wss. Lsg. deutlich gelb gefärbt ist. Calciumsalz, $Ca \cdot C_{16}H_8O_6 + {}^1/_2 H_2O$. Intensiv gelbe Krystalle (aus verd. A.). — *Dimethylester* (aus dem Ag-Salz dargestellt); citronengelb, F. 190

bis 191°. — *Monomethylester* (durch Veresterung mit HCl erhalten); farblos, F. 275°. — *Monoäthylester*, farblos, F. 174°.

Wie die gelb gefärbten Ester, so leiten sich auch die Salze der Diphtalylsäure, die hellgelbe Lagg. liefern, von der eigentlichen Diphtalylsäure, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, ab. Für die farblosen Monoester dürfte neben der schon früher von GRAEBE und JUILLARD angenommenen Formel I. auch die Formel II. in Be-

I. $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(OH)(O) \cdot C_6H_4 \cdot CO$ II. $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(O) \cdot C(O) \cdot C_6H_4 \cdot CO$

tracht kommen, während die farblose Modifikation der Diphtalylsäure wohl der tautomeren Form $CO(O) \cdot C_6H_4 \cdot C(OH) \cdot C(OH)(O) \cdot C_6H_4 \cdot CO$ entspricht, denn beim Behandeln mit Acetylchlorid liefert sie eine *Diacetylverb.*, farblose Nadeln (aus Eg.), F. 234°.

Schmilzt man Chrysochinon mit KOH, so entsteht *Chrysensäure* in einer Ausbeute von 20%; weit größere Mengen, 84—86%, erhält man beim Eintragen eines Gemisches von Chrysochinon (10 g) und PbO_2 (14 g) in auf 225—230° erhitztes Kali (35—40 g KOH, 8—10 g H_2O). Aus dem Gemenge der beiden Chrysensäuren läßt sich die Säure vom F. 190° leicht rein isolieren, die β-S. bleibt in der Mutterlauge.

Chrysensäureamid, $C_{18}H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. B. aus dem (nicht rein dargestellten) Chlorid der Chrysensäure in Bzl. u. NH_3-Gas. Krystalle (aus A.), F. 169,5°. Wird durch alkoh. KOH bei 160—170° in Chrysensäure umgewandelt. — *2'-Amino-2-phenylnaphtalin*, $C_{10}H_7 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. B. aus Chrysensäureamid und Hypobromitlösung, Nadeln (aus verd. A.), F. 95°, sll. in A. und Ä. Chlorhydrat, $C_{16}H_{11} \cdot NH_2 \cdot HCl$, farblose Nadeln, F. 205° (Zers.).

Chrysochinonoxim. Krystalle (aus Eg.), F. 160—161°, mäßig l. in A., Bzl. und Eg.; löst sich in konz. H_2SO_4 mit violettroter, in h. verd. NaOH mit gelbbrauner Farbe, letztere Lag. scheidet beim Erkalten bronzefarbene Nadeln eines durch W. zersetzlichen Na-Salzes ab. Durch Einw. von mit HCl gesättigter Essigsäure bei 100° entstehen aus dem Oxim zwei isomere *Amidosäuren*, $C_{18}H_{13}O_3N$, von denen die eine, das Hauptprod. der Umlagerung, bei 220° schm. und wl. in h. W., sll. in A., Ä. und Bzl. ist; die andere ist wesentlich in Form eines bei 145° schmelzenden Acetylderivates vorhanden, schmilzt nach dem Verseifen bei 260° und läßt sich ebenso wenig wie die erste in eine N-freie Säure überführen.

Geht die Umlagerung bei 130—140° vor sich, so erhält man ein Gemisch der bei 260° schmelzenden Amidosäure mit einer N-freien Verb., orangegelbe Krystalle (aus Eg.), F. 283°, welche die Zus. einer *Chrysoketoncarbonsäure*

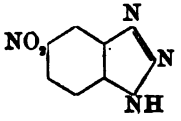
$C_{16}H_5 \cdot COOH$ / C_6H_4 $>CO$ oder $C_{16}H_6$ / $C_6H_3 \cdot COOH$ $>CO$

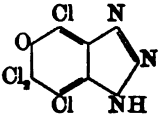
besitzt und bei der Dest. mit Kalkhydrat Chrysoketon liefert. (LIEBIG's Ann. **311**. 257—75. 14/6. [24/3.] Genf. Univ.-Lab.) HELLE.

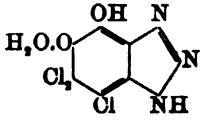
Th. Zincke, *Über Ketochloride und Chinone heterocyklischer Verbindungen und deren Umwandlungsprodukte*. Erste Mitteilung: *Über Ketochloride und Chinone des Azimidobenzols* von **Th. Zincke**, **F. Stoffel** und **E. Petermann** (s. vorläufige Mitteilung, J. pr. Chem. II. **57**. 319; C. **98**. I. 1298). *Azimidonitrobenzol* (I.). B. durch Einw. von $NaNO_2$ auf eine gut gekühlte Lag. von Nitro-o-phenylendiamin in stark verd. HCl. Schwach gelbe Nadeln (aus h. W.), F. 211°. — *Acetylverbindung*, $C_6H_3 \cdot NO_2 : N_2C_2H_2O$. Gelblichweiße Prismen (aus Toluol), F. 146°. — *Azimidoamidobenzol*. B. durch Reduktion des Azimidonitrobenzols mittels Zinn und HCl, anfangs

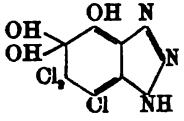
unter Kühlung. Farblose Blättchen (aus W.), F. 162°. Chlorhydrat, $C_6H_6N_4 \cdot 2HCl$; verliert bei 100° HCl und geht in das Monochlorhydrat über. Das Azimidoamidobenzol liefert beim Acetylieren nicht nur eine *Monoacetylverbindung*, blafs rosenrote, körnige Krystalle, F. 248°, sondern auch ein *Diacetylderivat*, weifse, körnige Krystalle, F. 185°, das aber leicht durch partielle Verseifung (durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verd. Eg.) in erstere übergeführt werden kann. Beide Acetylverbb. lassen sich auch vom o-Nitro-p-phenylendiamin ausgehend darstellen (Bülow und Mann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 977; C. **97**. I. 1167).

Einwirkung von Chlor auf Azimidoamidobenzol. *Azimidotetrachlorketodihydrobenzol* (II.). B. durch Einw. von Chlor auf Azimidobenzol oder dessen Zinndoppelsalz bei Ggw. von Eg. u. HCl. Gelbes, dickflüssiges Öl, das beim Stehen über konz. H_2SO_4 allmählich zur gelblichen Krystallmasse erstarrt; reiner u. in gut krystallisierter Form entsteht das Ketotetrachlorid durch Chlorierung des Azimidotrichlorphenols (s. d.); gelbliche Tafeln (aus Bzl.), benzolhaltig, verwittert im Vakuum, F. 171° (über 140° Schwärzung). Geht bei längerem Stehen in feuchter Luft, sowie beim Kochen mit HNO_3 (D. 1,4) und anhaltendem Erhitzen mit W. in das Dichlor-o-chinon, $C_6Cl_2O_2 : N_2H$, über. $SnCl_2$ reduziert es zum Trichlorphenol, $C_6Cl_3OH : N_2H$. Kochen mit Wasser führt das Ketochlorid unter HCl-Abspaltung in *Azimidotrichloroxyketodihydrobenzol* (III a. oder b.) über, kleine, farblose Tafeln (aus Ä. + Bzl.), die, bei 100° sinternd, oberhalb 260° unter lebhafter Zers. verpuffen; ll. in W., A., Ä., Eg., wl. in Chlf. u. Bzl. Beim Erhitzen für sich, sowie mit HNO_3 (D. 1,4), konz. H_2SO_4 und Acetylchlorid (auf 100°) wird es in das o-Chinon umgewandelt. $SnCl_2$ reduziert es zum Azimidodichlorbrenzkatechin, $C_6H_2Cl_2O_2 : N_2H$, NaOH verwandelt es in eine Oxysäure, $C_6H_2Cl_2O_3 : N_2H$, welche von der aus dem Dichlor-o-chinon dargestellten Säure $C_6H_2Cl_2O_3 : N_2H$ verschieden ist.

I. 

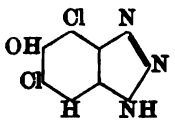
II. 

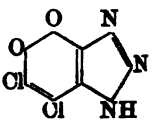
a. 

III. b. 

Azimidotrichlorphenol (IV.). B. durch Reduktion des Tetrachlorketons mittels salzsaurem $SnCl_2$. Farblose, prismatische Nädelchen, aus W. mit 1 Mol. H_2O krystallisierend, F. 260°, fast unl. in W., Ä. u. Bzl., ll. in Sodalsg. Wird durch HNO_3 (D. 1,4) zum Dichlor-o-chinon oxydiert; Chlorkalk spaltet unter B. der Trichloracetyl-pyrro-(a, b)-diazolmonocarbonsäure, $C_5H_2N_2Cl_3O_3 + 3H_2O$ (s. d.). — *Diacetylverbindung*, $C_6Cl_3OC_2H_3O : N_2C_2H_3O$. Graue Kryställchen (aus absol. A.), F. oberhalb 300°. — *Azimidodichlorphenol* (V.). B. neben dem Trichlorphenol bei der Reduktion des Tetrachlorketons; kleine, farblose Nadeln (aus verdünntem Eisessig oder A.), F. 212° (Zersetzung; vorher sinternd). — *Azimidodichlor-o-chinon* (VI.). Darstellung

IV.

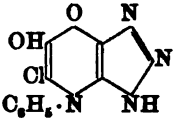
V. 

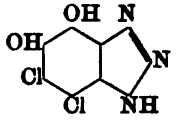
VI. 

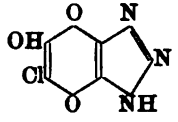
am besten aus Azimidotrichlorphenol durch Erwärmen mit Eisessig, der mit etwas HNO_3 versetzt ist. Rote, hexagonale Prismen oder Pyramiden, die sich beim Erhitzen allmählich schwärzen und oberhalb 260° verpuffen. Reduktionsmittel führen es in das entsprechende Brenzkatechinderivat, $C_6Cl_2(OH)_2 : N_2H$, über. Beim Erwärmen mit Sodalösung zersetzt es sich weitgehend, wobei geringe Mengen

von Azimidomonochloroxy-p-chinon auftreten. Bei Einw. von NaOH findet Ringsprengung u. B. einer Monocarbonsäure, $C_6H_2Cl_2O_3 : N_3H$, statt. Alkal. Chlorkalklsg. bewirkt ebenfalls Sprengung des Benzolkerns, wobei Trichloracetylazimidoäthylenmonocarbonsäure, $C_5HCl_3O_3 : N_3H$, entsteht. *Axin*, $C_6Cl_2N_2 \cdot C_6H_4 : N_3H$. B. aus dem Chinon und *o*-Phenylendiamin; gelbe oder ockerfarbene Nadeln (aus Eg.), zers. sich oberhalb 260°.

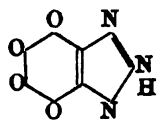
Azimidoanilidomonochloroxy-p-chinon (VII.). B. aus dem Dichlor-o-chinon und Anilin beim Erwärmen. Dunkelroter, voluminöser Körper, wl. in Lösungsmitteln, F. über 300°. Wird von HCl in der Wärme in das Chlorhydrat des Anilinsalzes vom Azimidomonochloroxy-p-chinon umgewandelt. — *Azimidodichlorbrenzkatechin* (VIII.). B. durch Reduktion des Dichlor-o-chinons, resp. des Trichloroxyketons mittels $SnCl_2$; aus Eg. mit 2 Mol. $C_6H_4O_2$ krystallisierende, glänzend weiße Prismen, Nädelchen (aus Aceton + Benzol), zersetzt sich oberhalb 260°. — *Acetylverbindung*, $C_6Cl_2(OC_2H_3O)_2 : N_3C_2H_3O$, feine, farblose Nadeln, F. 203°.

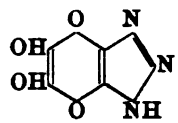
VII. 

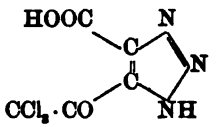
VIII. 

IX. 

Azimidomonochloroxy-p-chinon (IX.). B. aus Anilidoazimidomonochlor-o-chinon durch längeres Kochen mit konz. HCl und Zerlegen des entstehenden Anilinsalzes des Monochloroxy-p-chinons durch W. Gelbe, glasglänzende Rhomboeder (aus Eg.), die Eg. enthalten; verpufft bei 230—231°. Natriumsalz, $C_6N_3ClO_3Na_2 + 2H_2O$. Tiefviolett bis rotbraun gefärbte, spießige Nadeln, l. in W. mit violetter Farbe. HNO_3 (D. 1,4) oxydiert das Azimidomonochloroxy-p-chinon zu Azimidotetraketotetrahydrobenzol, $C_6O_4 : N_3H$. Chlorkalk spaltet den Benzolring auf unter B. von Trichloracetylpyrro-(a, b)-diazolcarbonsäure. Die freie *Anilinverbindung* des Monochloroxychinons konnte nicht dargestellt werden, entweder erhält man beim Behandeln des Anilidochloroxychinons mit HCl das Chlorhydrat oder aber beim Erwärmen mit überschüssigem Anilin die Verb. $C_{12}H_9N_4ClO_3 \cdot C_6H_5NH_2$, dunkelrotbraune Nädelchen (aus sd. A.), die mit konz. HCl das salzsaure Salz $C_6ClO_3(ONH_3C_6H_5) : N_3H \cdot HCl$, goldgelbe Prismen (aus Eg.), F. 199° (Zers.) liefern, das durch Einw. von W. wieder Monochloroxy-p-chinon giebt. Bei Einw. von Phenylendiamin in alkoh. oder essigsaurer Lsg. entsteht kein Eurhodol oder Diazin von konstanter Zus. — *Azimidotetraketotetrahydrobenzol* (X.). B. aus Azimidomonochloroxy-p-chinon in Eg. durch vorsichtige Oxydation mit HNO_3 (D. 1,4). Kleine, glänzende, 2 Mol. H_2O enthaltende Nadeln, die sich oberhalb 130° dunkel färben, bei 160° dekrepitieren und bei 190° verpuffen, oder farblose, nicht dekrepitierende Krystallblättchen (aus absol. A.),

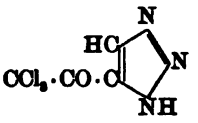
X. 

XI. 

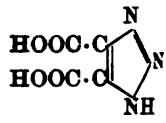
XII. 

l. in Alkalien mit tiefblauer Farbe. *Diazin* des Tetraketons. B. aus dem Tetraketon u. o-Phenylendiamin in alkoh. Lsg.; grauweißes, sich beim Erhitzen auf 260° nicht veränderndes Pulver. — *Azimidodioxy-p-chinon* (XI.). B. aus dem Tetraketon durch kurzes Erwärmen mit 10%ig. Sodalsg. unter Luftabschluß und nachfolgendes vorsichtiges Ansäuern mit HCl; ziegelrotes, krystallinisches Pulver (aus Holzgeist oder Eg. und etwas HCl), ein Mol. H_2O enthaltend, schm. nicht bis 260°, zers. sich heftig bei weiterem Erhitzen. Oxydationsmittel führen es schnell und glatt wieder in das Tetraketon über.

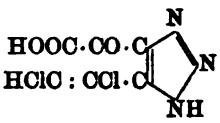
Einwirkung von Chlorkalk auf Azimidotrichlorphenol, Azimidodichlor-o-chinon und Azimidomonochloroxy-p-chinon. *Trichloracetylpyrro-(a, b)-diazolcarbonsäure (Trichloracetylazimidoäthylencarbonsäure)* (XII.). Entsteht durch Einw. von Chlorkalk sowohl auf das Trichlorphenol, als auch auf das Monochloroxychinon; am vorteilhaftesten ist sie aus dem Dichlor-o-chinon u. Chlorkalklsg. zu erhalten. Wasserhelle Rhomboëder (aus Eg. + HCl), 3 Mol. H_2O enthaltend, welche bei 100° schmelzen und sich zwischen 175 und 177° zersetzen. Das K-, Ca- und Pb-Salz sind wl. in W. *Phenylhydrazon*, orangerotes, körniges Pulver, F. 247° (Zers.). Beim Erhitzen auf 160° verliert die Säure CO_2 und geht in *Trichloracetylpyrro-(a, b)-diazol* (XIII.) über, farblose Nadeln oder silberglänzende Blättchen (aus h. W.), F. 129°, aus welchem Alkali Chlf. abspaltet unter Bildung der *Pyrro-(a, b)-diazolmonocarbonsäure* (XIV.), wasserhelle Rhomboëder (aus konz. HCl), F. 220° (Gasentw.; Bildung von *Triazol*). — *Pyrro-(a, b)-diazoldicarbonsäure* (XV.)

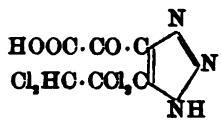
XIII. 

XIV.

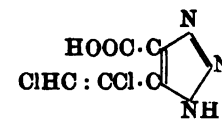
XV. 

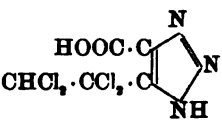
(Azimidoäthylendicarbonsäure). B. durch Einw. von Alkali auf Trichloracetylpyrro-(a, b)-diazolmonocarbonsäure oder von $KMnO_4$ auf alle vorher beschriebenen Säuren mit offener Kette. Wasserhelle Tafeln (aus kons. HCl), F. 200° (Gasentw.).

XVI. 

XVII. 

Einwirkung von Natronlauge auf Azimidodichlor-o-chinon und Azimidotetrachlorketodihydrobenzol, resp. Azimidotrichloroxyketodihydrobenzol. Bei der Einw. von Alkali auf diese Verbb. entstehen zwei verschiedene Säuren $C_6Cl_2H_2O_2 : N_2H$, von denen die aus dem Dichlor-o-chinon entstehende nach XVI. formuliert werden muſs, während die Konstitution der Säure aus dem Tetrachlorketochlorid noch zweifelhaft ist. *Dichlorketocarbonsäure* (XVI.), aus Azimidodichlor-o-chinon und 10%ig. NaOH. Farblose, glasglänzende Nadeln oder dicke Prismen (aus verd. HCl), die sich am Lichte gelb färben und mit 1 Mol. H_2O krystallisieren; bei 100° schmelzen sie im Krystallwasser, erstarren dann und schmelzen schlieſslich unter Zersetzung bei 165°. *Phenylhydrazon*, $C_{12}H_8N_6Cl_2O_2 + H_2O$, kleine, gelbe Nädelchen (aus verdünntem Eisessig), F. 182° (Zersetzung). —

XVIII. 

XIX. 

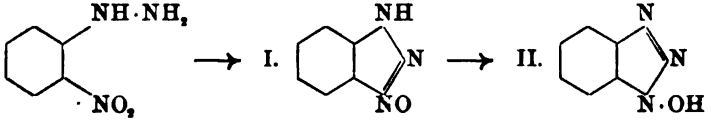
Beim Chlorieren in essigsaurer Lsg. nimmt die Ketosäure 2 At. Cl auf, es bildet sich die *Tetrachlorketosäure* (XVII.), farblose, 1 Mol. H_2O enthaltende Nadeln, die sich bei 167° unter lebhafter Gasentw. völlig zersetzen. Mit Phenylhydrazin entsteht ein nicht näher untersuchtes Phenylhydrazon. — *Säure* $C_6Cl_2H_2O_2 \cdot N_2H$, aus Azimidotetrachlorketodihydrobenzol und NaOH. Farblose, nadelförmig zugespitzte Blättchen (aus verd. HNO_3 oder Eg.), F. 184° (Zers.), wasserfrei, ziemlich lichtbeständig, nicht mittels HCl zu verestern. *Phenylhydrazon*, gelbe Nädelchen, F. 201—203° (Zers.; bei

182° starkes Sintern). — *α-β-Dichloräthylenpyrro-(a,b)-diazolcarbonsäure* (XVIII.). Entsteht aus beiden beschriebenen SS. $C_6H_2Cl_2O_2 : N_2H$ durch Oxydation mit CrO_3 oder alkal. Chlorkalklsg. Kleine, weiße, glänzende Nädelchen, F. 204—205° (Zers.); beim Lösen in Alkali werden 2 At. H gegen Metall ausgetauscht. Beim Vers., durch Erhitzen für sich, als auch mit konz. H_2SO_4 CO_2 abzuspalten, findet stets vollständige Zers. statt. $KMnO_4$ verbrennt die S. glatt zur Dicarbonsäure. Beim Einleiten von Chlor in die essigsaure Lsg. der S. werden 2 At. Cl aufgenommen unter B. der *Säure* $C_6H_2Cl_4O_2 : N_2H$ (XIX.), kleine, farblose Nädelchen (aus Ä. + Bzl.), aus verd. HNO_3 mit 2 Mol. H_2O krystallisierend, F. 182° (Zers.). Die gleiche Verb. entsteht auch, wenn man die S. XVII. der Einw. von Chlor unterwirft. (Liebig's Ann. **311**. 276—329. 14/6. [15/3.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) Helle.

G. Patein, *Über einige Verbindungen des Diantipyrinmethans (Formopyrins).* Verb. des Jods mit Formopyrin: Läßt man tropfenweise eine Lsg. von 10 g Jod in 150—200 ccm 95%ig. A. in eine gleichstarke, alkoh. Lsg. von Formopyrin (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 1022; C. **98**. I. 238) einfließen, so scheidet sich das *Tetrajodformopyrin*, $\begin{matrix}CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO & & CO\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3\\ CH_3\cdot CJ\text{———}CJ\cdot CH_2\cdot CJ\text{———}CJ\cdot CH_3\end{matrix}$, feine Nadeln von der Farbe des Jods, aus, F. 135°, zers. sich erst bei höherer Temperatur unter J-Entw., unl. in W., wl. in k. A. und Ä., leichter l. in Chlf. und sd. A., wird durch Alkalien und Silberpulver in Formopyrin u. Jodid gespalten. — Verbb. des Formopyrins mit Diphenolsulfosäuren: Erhitzt man je 10 g Formopyrin und Brenzkatechin mit 100 ccm 66er H_2SO_4 3 Stunden auf 100° und verd. die Reaktionsm. mit dem zehn- bis zwölffachen Gewicht W., so scheidet sich nach einiger Zeit die *Formopyrinbrenzkatechin-3-sulfosäure*, $(C_{23}H_{24}N_4O_2\cdot H_2O)_5[C_6H_3(OH)_2(SO_3H)]_4$, ab, glänzende, fast farblose Krystalle, aus 60%ig. A., F. 260—262°, unl. in W. und Chlf., wl. in 95%ig. A., sll. in sd. 60%ig. A., wird durch verd. Alkalien in die Komponenten gespalten, entsteht ebenfalls durch Einw. von Formopyrin auf Brenzkatechin-3-sulfosäure. In analoger Weise entstehen die *Formopyrinhydrochinonsulfosäure*, $(C_{23}H_{24}N_4O_2\cdot H_2O)[C_6H_3(OH)_2(SO_3H)]$, farblose Nadeln, F. 218—220°, gleicht im übrigen der vorhergehenden Verbindung, und die *Formopyrinresorcin-4-sulfonsäure*, $(C_{23}H_{24}N_4O_2\cdot H_2O)_5[C_6H_3(OH)_2(SO_3H)]_4$, farblose Krystalle, F. 220°, bildet sich auch bei der Einw. von Formopyrin auf Resorcin-4-sulfosäure. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 600 bis 605. 5/7.) Düsterbehn.

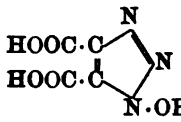
J. P. Millington und **H. Hibbert**, *Ein Isomeres des Furfurins.* Durch Anwendung der Methode von Japp u. Moir (J. Chem. Soc. London **77**. 637; C. **1900**. I. 1224) zur Darst. des Isoamarins aus Amarin haben die Vff. ein Isomeres des Furfurins erhalten. Es krystallisiert aus W. in Nadeln vom F. 143° (Furfurin hat den F. 116°), und die Analyse ergab die Zus. $C_{15}H_{12}N_2O_2$. Es giebt ein Chloroplatinat, $(C_{15}H_{12}N_2O_2)_2H_2PtCl_6$, und Silbersalz, $C_{15}H_{11}N_2O_2Ag$. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 161. 29/6.) Posner.

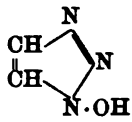
Th. Zincke und **Ph. Schwarz**, *Über Azimidole.* Von den Formeln, welche für die durch H_2O-Austritt aus den o-Nitrohydrazinen entstehenden Azimidole in Betracht kommen, halten Vff. in Übereinstimmung mit Nietzki u. Braunschweig Formel II für die richtige; sie erklären die B. der Azimidole in der Weise, daß sich zunächst Verb. (I.) bildet, die dann durch Wanderung von H in (II.) übergeht:

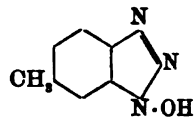


und halten sie also für Stickstoffoxyderivate der Azimide. Thatsächlich lassen sich denn auch die Azimidole in Azimidoderivate überführen.

Die von den Vff. bis jetzt untersuchten Azimidole, Benzol- und Toluolazimidol, sind stark saure Substanzen, die mit Leichtigkeit Rohrzucker beim Kochen invertieren. Benzolazimidol geht durch Reduktion in Azimidobenzol über; Chlor und Brom spalten seinen Triazolring sofort auf, ohne daſs jedoch gut charakterisierte Verbb. dabei entstehen. Gegen $KMnO_4$ verhält sich Benzolazimidol wie Azimidobenzol, es geht in die zweibasische Säure (III.) über; durch Abspaltung von CO_2 müſste diese das einfachste Azimidol (IV.) liefern, doch ist dessen Darst. bisher noch nicht geglückt.

III. 

IV. 

V. 

Benzolazimidol (II.) B. aus o-Nitrophenylhydrazin, resp. dessen Chlorhydrat u. 25%iger KOH oder Ammoniak. Lange, weiſse Nadeln (aus h. W.), F. 157°. Die Alkalisalze sind sll. in W.; Bleisalz farblose Blättchen (aus h. W.); Silbersalz amorph. Beim Erwärmen mit Acetanhydrid entsteht keine Acetylverb., beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° bildet sich ein groſskrystallinischer Körper, F. ca. 110°, der an feuchter Luft HCl verliert, mit W. Azimidol liefert und darum wahrscheinlich das leicht zersetzliche Chlorid, $C_6H_4<\begin{matrix}N\\N\cdot Cl\end{matrix}>N$ ist. Eine ähnliche Verb. erhält man durch Einw. von PCl_5 auf das Azimidol. HJ wirkt bei 140—150° reduzierend auf Benzolazimidol, dabei bildet sich das Polyjodid des Azimidobenzols, $C_6H_4<\begin{matrix}N\\NH\cdot HJ\cdot J_2\end{matrix}>N$.

Azimidoläthylendicarbonsäure (III.) B. aus Benzolazimidol durch Oxydation mittels $KMnO_4$ bei gelindem Erwärmen. Groſsblätterige, weiſse Krystalle, aus W. mit 2 Mol. H_2O anschieſsend, F. gegen 92°, wasserfrei F. über 150° (Zers.). Ihre Alkalisalze werden durch konz. HCl nicht zerlegt. Kaliumsalz, $K\cdot C_4H_2O_5N_3 + H_2O$. Nadeln (aus W.), wl. in konz. HCl. Sekundäres Silbersalz, $Ag_2\cdot C_4HO_5N_3 + H_2O$. Kleine, weiſse Nadeln (aus verd. HNO_3); schm. beim Erhitzen und explodiert alsdann. Sekundäres Ammoniumsalz, $(NH_4)_2\cdot C_4HO_5N_3$. Nädelchen (aus W.).

Toluolazimidol (V.). B. aus 1,3,4-Nitrotolylhydrazin wie Benzolazimidol. Lange, weiſse Nadeln (aus h. W.), F. 176° (Zers.), ll. in h. W., A. und Eg., fast unl. in Bzl., Ä. und Chlf. Seine Alkalisalze sind ll., die Erdalkalisalze wl. in W.; Silbersalz amorph, Bleisalz krystallinisch. (LIEBIG's Ann. **311**. 329—40. 14/6. [15/3.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

A. Peratoner und **G. Leonardi**, *Untersuchungen in der Pyrongruppe. VI. Die Konstitution der Mekon-, Komen- und Pyromekonsäuren* (vergl. Chem.-Ztg. **21**. 40; C. **97**. I. 407). Der erste Teil der Arbeit enthält die bereits früher (l. c.) gebrachten Angaben über das Verhalten des *Mekonsäuretriäthyläthers* bei der Spaltung mit Baryt. Der Äther, aus mekonsaurem Silber u. C_2H_5J gewonnen, aus absol. A. Krystalle, F. 59—61°, läſst sich leicht von dem gleichzeitig entstehenden *Diäthylester*, aus W. Krystalle, F. 110—111°, swl. in PAe., trennen. — II. Einwirkung von Barythydrat auf die nicht esterifizierten Säuren. Am schwierigsten trat die Spaltung bei der Komensäure, am leichtesten bei der Pyromekonsäure ein, die auch das am stärksten reduzierende Destillat lieferte. Um die Natur des Spaltungsprod. der SS. aufzuklären, führten Vff. es mittels Phenylhydrazinacetat in sein höchst unbeständiges *Hydrazon*, resp. in das entsprechende *Osazon*, $C_{24}H_{34}N_6$, über;

strohgelbe, veränderliche Krystalle, F. je nach dem Erhitzen 228—235°, resp. 238 bis 240°, wl. in Bzl., swl. in anderen Solvenzien. Seine Konstitution folgt aus seinem *Dibromderivat*, $Br_2C_6H_6(N_2HC_6H_5)_2$, aus Bzl. sehr kleine Nadeln, F. 258—260°. Seine B. (s. folgendes Ref.) erklärt sich in der Weise, daſs, genau wie der Mekonsäuretriäthyläther, auch die nicht esterifizierten Säuren bei der Spaltung durch Alkalien zunächst Acetolalkohol geben, dieser aber durch das überschüssige Alkali zu einem Körper $C_6H_8O_2$ kondensiert wird. Weiter lieſsen sich als Spaltungsprodukte nachweisen: a. bei der Mekonsäure (I.) 2 Mol. Oxalsäure, b. bei der Komensäure (II.) 1 Mol. Oxalsäure und 1 Mol. Ameisensäure, sowie c. bei der Pyromekonsäure (III.)

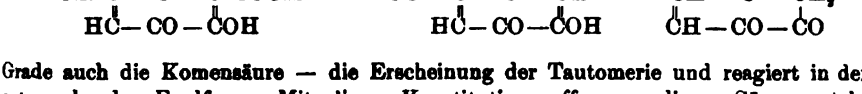
I. $C_5H_2O_6{<}^{COOH}_{COOH} \longrightarrow {}^{C_2O_4H_2}_{C_2O_4H_2}$ II. $C_5H_2O_6{<}^{COOH}_{H} \longrightarrow {}^{C_2O_4H_2}_{CO_2H_2}$

III. $C_5H_2O_6{<}^{H}_{H} \longrightarrow {}^{CO_2H_2}_{CO_2H_2}$

2 Mol. Ameisensäure. Daneben bildeten sich in allen drei Fällen sekundär durch Nebenrkk. harzartige Substanzen, sowie durch weitere Oxydation der entstandenen SS. Kohlensäure, Ameisensäure, ferner, bei der Pyromekonsäure besonders, geringe Mengen von Methylalkohol, herrührend von etwas gebildetem Formaldehyd, der durch das Alkali zum Teil oxydiert, zum Teil reduziert wird.

Aus dem ganz analogen Verhalten der *Mekonsäure* und dem des Mekonsäuretriäthylesters ergiebt sich ihre Konstitution als die einer *2,6-Dicarbo-3-oxy-1,4-pyronsäure (3-Oxychelidonsäure)* (IV.). Der *Komensäure* kommt entsprechend ihrer leichten B. aus Mekonsäure die Formel V. zu, Carboxyl ebenfalls in 6. Die *Pyromekonsäure* reagiert anscheinend meist in der Ketoform VI., doch zeigt sie — in geringerem

IV. V. VI.



Grade auch die Komensäure — die Erscheinung der Tautomerie und reagiert in der entsprechenden Enolform. Mit dieser Konstitutionsauffassung dieser Säuren steht ihr chemisches Verhalten völlig im Einklang. (Gaz. chim. ital. **30**. I. 539—65. 2/7. [7/4.] Palermo. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

A. Peratoner u. G. Leonardi, *Untersuchungen in der Pyrongruppe. VII. Über ein Kondensationsprodukt des Acetolalkohols* (vergl. vorst. Ref.). Vff. bereiteten aus *Acetylcarbinolacetat*, $CH_3{\cdot}CO{\cdot}CH_2O{\cdot}CO{\cdot}CH_3$, ein Osazon, das sich identisch erwies mit dem aus der Mekonsäure und ihren Derivaten erhaltenen Osazon. Es gelang aber auch, durch höchst vorsichtige Einw. von Acetylcarbinolacetat (10 g) auf zum Kochen erhitztes Barythydrat (60 g) das bisher nicht isolierbare *Kondensationsprod.* $C_6H_8O_2$, farblose Fl. von penetrantem Geruch, auch bei —15° nicht erstarrend, D. > W., Kp. 185° unter langsamer Zers., Kp_{10}. 105°, l. in W. und allen Solvenzien, flüchtig mit Wasserdämpfen, zu fassen. Es reduziert in der Kälte FEHLING'sche Lsg. und ammoniakalische Silbernitratlsg., giebt bei der Oxydation mit Permanganat oder Chromsäure nur Essigsäure, liefert mit Phenylhydrazin ein höchst veränderliches öliges *Hydrazon*, lösl. in W., resp. das beschriebene *Osazon*. Sein *Semicarbazon*, $(C_6H_8O)N_3H_2CO$, F. gegen 190°, änderte bei dem Vers., es aus A. umzukrystallisieren, seine Zus. und schm. bei 231°. Es entspricht dann anscheinend der Formel $(C_6H_4O_2)N_3H_2CO$. Säurechloride waren auf das Kondensationsprod. ohne Einw.; Brom lieferte in Chloroformlsg. und bei niederer Temperatur ein nicht weiter untersuchtes *Dibromid*. — Die B. des Körpers $C_6H_8O_2$ deuten Vff. analog der B. von Mesityloxyd aus Aceton entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH \\ CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH \end{matrix} = 2H_2O + \begin{matrix} CH_3\cdot C\text{——}CH_2\text{—}O \\ \| \qquad\qquad\quad | \\ CH\text{——}CO\text{——}CH_2 \end{matrix}$$

u. geben dem Trihydrazon die folgende Konstitution: $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{—}CH : N_2H\cdot C_6H_5 \\ \| \\ CH\cdot C\cdot CH : N_2HC_6H_5\cdot \\ \| \\ N_2HC_6H_5 \end{matrix}$

(Gaz. chim. ital. **30**. I. 565—76. 2/7. [Juni.] Palermo. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Ettore Molinari, *Umwandlung von Pyrocinchonsäureanhydrid in die fumaroide Form der Pyrocinchonsäure.* (Gaz. chim. ital. **30**. I. 577—92. — C. **1900**. I. 1295.) ROTH.

P. A. Levene, *Über die Darstellung von Nukleïnsäuren.* Die neueren Methoden zur Darst. der Nukleïnsäuren basieren auf deren Löslichkeit in Acetaten und deren Widerstandsfähigkeit gegen verd. Alkalien in der Hitze, verändern aber nach Vf. etwas den Charakter der Substanz und liefern bei den Paranukleoverbb. durchaus unbefriedigende Resultate. Vf. giebt deshalb folgende für die Darst. aller Nukleïnsäuren einheitliche Vorschrift: Die frischen Gewebe werden mit 5%iger Natronlauge oder 8%ig. Ammoniak 1—2 Stdn. mazeriert. Die Lsg. oder Mischung wird langsam unter Kühlung mit Essigsäure versetzt, bis sie nur noch schwach alkalisch ist, dann mit Pikrinsäure neutral gemacht, um die Proteïde zu fällen, und zuletzt mit weiterer Essigsäure stark angesäuert. Nach einiger Zeit wird filtriert; zu dem Filtrat wird so lange 95%iger A. zugesetzt, als noch eine Fällung erfolgt. Der Nd. enthält die Nukleïnsäuren. So hat Vf. das Ovovitellin, das Ichtulin von Kabeljaueiern, das Kabeljausperma, den Pankreas und Bacillus tuberculosis behandelt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 329—31. Juni. [14/4.] New-York.) RUFF.

Physiologische Chemie.

Maurice Goret, *Über die Zusammensetzung des Sameneiweifses des amerikanischen Bohnenbaums (Gleditschia triacanthos L., Leguminosen).* Zur Isolierung des Sameneiweifses ist man genötigt, die lederartige Schale zu zerbrechen und die Samen einige Tage in W. zu legen, worauf man das Eiweifs mit Hilfe eines Federmessers leicht von der Schale und den Kotyledonen trennen kann. Bei 35° getrocknet, enthält es noch 10% W., welches es erst durch längeres Erhitzen auf 100° verliert. — Das bei 35° getrocknete Eiweifs (20 g) wurde mit 3%ig. H_2SO_4 (200 ccm) im Autoklaven 1½ Stunden auf 110° erhitzt, wodurch 90,99% reduzierende Zucker gebildet wurden; 3,05% Eiweifs wurden nicht hydrolysiert. Das bei 100° getrocknete Eiweifs lieferte bei der Hydrolyse (2 g Eiweifs und 40 ccm H_2SO_4) unter sonst gleichen Bedingungen 94,20% reduzierende Zucker. Diese Zucker bestanden zu 70,21, 66,79, 67,82% aus Mannose und zu 23,01, 22,91, 22,97% aus Galaktose. Durch Einw. der *Seminase* auf das Eiweifs wird dieses in reduzierende Zucker, Mannose u. Galaktose, verwandelt. — Das Reservekohlehydrat der Samen des amerikanischen Bohnenbaumes ist demnach, wie jenes der Samen der Röhrencassie und des Johannisbrotbaumes, ein *Mannogalaktan* oder ein Gemisch von Mannan und Galaktan. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 60—63. [2/7.*] Lab. von BOURQUELOT.) DÜSTERBEHN.

Wl. Butkewitsch, *Über das Vorkommen proteolytischer Enzyme in gekeimten Samen und über ihre Wirkung.* Vorläufige Mitteil. Nach NEUMEISTER (Z. Biolog. **30**. 447; C. **94**. I. 828) enthalten nur Gerste-, Mohn-, Rüben-, Mais- und Weizenkeimlinge eiweifslösende Enzyme; nach der angewandten Methode gelang es NEUMEISTER nicht bei anderen Keimlingen und jungen Pflanzen (Lupinen, Wicken,

Erbsen, Roggen und Hafer), ebenso wie bei allen unters. ungekeimten Samen solche Enzyme nachzuweisen, weshalb derselbe zum Schlusse gelangte, daſs die Peptonisierung der Eiweiſsstoffe, welche er bei einigen Pflanzen der letzten Kategorie bei der Keimung der Samen beobachtete, der Wirkung des lebenden Protoplasmas zugeschrieben werden muſs. Die von GREEN (Proc. Royal Soc. London 178. 39) gemachten Angaben über die Ggw. eines proteolytischen Enzyms in den Lupinenkeimlingen wurden von NEUMEISTER angezweifelt und die von jenem konstatierte Peptonbildung von ihm als Wirkung der angewandten 0,2%igen HCl bezeichnet.

Vf. hat ebenfalls Verss. über das Vorkommen eines proteolytischen Enzyms in den Samen und Keimpflanzen und über seine Wirkung angestellt, denen folgende Gedanken zu Grunde lagen. Trocknet man die gekeimten Samen bei 35—40°, so wird das in denselben etwa vorhandene Enzym nicht verändert werden. Werden die getrockneten Substanzen fein zerrieben, das zuvor mit Ä. behandelte Prod. mit W. übergossen u. hierauf unter Bedingungen, die die Mitwirkung von Bakterien ausschlieſsen, auf 35—40° eine Zeitlang erhitzt, so müssen durch das Enzym die in der gepulverten Substanz vorhandenen Eiweiſsstoffe gel. und vielleicht auch gespalten werden. Eine solche Einw. des Enzyms muſs aber ausbleiben, sobald man in einem parallelen Vers. das mit W. übergossene Keimpflanzenpulver zuvor bis zum Kp. erhitzt hat. Solche Verss. wurden sowohl mit gekeimten, als auch ungekeimten Samen angestellt. Als Antiseptikum wurde Thymol verwendet, als Versuchsobjekte die Keimlinge von Lupinus angustifol., luteus, Ricinus comm., Vicia Faba. Die Enzymwirkung wurde aus der B. von l. Amidverbb. geschlossen.

Die Verss. lieferten eine Bestätigung für die Angaben GREEN's über die Ggw. eines proteolytischen Enzyms in gekeimten Samen, welches die Eiweiſskörper, ähnlich dem „tierischen Trypsin", unter B. von Amidverbb. zers. Ein solches Enzym scheint auch in den Axenorganen der Keimlinge von Lupin. luteus, sowie in den ungekeimten Samen von Lup. angustifol., hier vielleicht als Zymogen, anwesend zu sein. Der Zerfall der Eiweiſsstoffe wurde nach und nach langsamer und hörte zuletzt ganz auf, was wohl teils dem Einfluſs der Reaktionsprodd., teils der zerstörenden Wirkung der bei den Verss. angewendeten verhältnismäſsig groſsen Menge W. auf das Enzym zuzuschreiben ist. Unter den gebildeten Zersetzungsprodd. waren Stoffe vorhanden, welche beim Kochen mit verd. HCl nach der zur Bestimmung des Asparagins oder Glutamins in den Pflanzen angewendeten SACHSSE'schen Methode NH_3 abspalten. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 18. 185—89. [12/5.] Zürich. Agrikult.-chem. Lab. von Prof. E. SCHULZE.) PROSKAUER.

Paul Murrill und **J. O. Schlotterbeck**, *Die Alkaloide von Bocconia cordata. (Macleya cordata. Papaveraceae.)* Die *Alkaloide* finden sich in allen Teilen der Pflanze, am reichlichsten in den Rhizomen. Zur Gewinnung derselben wurde die Droge mit Ammoniakwasser durchfeuchtet, in einem Luftstrom getrocknet u. durch heiſse Perkolation mit Chlf. extrahiert. Der Chlf.-Auszug wurde verdampft und der harzige Rückstand wiederholt mit w. verd. Essigsäure behandelt; die alkaloidhaltigen Lgg. wurden filtriert, auf ein geringeres Volum eingedampft, dann mit H_2SO_4 stark angesäuert u. mit Chlf. ausgeschüttelt. Dabei fallen die Sulfate mehrerer Alkaloide aus, welche nach der Zerlegung mit Ammoniak und Äther ausgeschüttelt wurden. Die ätherische Lg. hinterläſst beim Verdunsten einerseits kleine opake Warzen von *Protopin*, welche am besten ausgelesen, mit A. ausgekocht und dann aus A-Chlf. umkrystallisiert werden, andererseits groſse durchscheinende Prismen von *Betahomochelidonin*, welche erst aus A. und dann aus Essigäther umkrystallisiert werden.

Aus den Mutterlaugen erhielt Vf. noch weiteres Protopin, das ca. $^2/_3$ des Gesamtalkaloidgehalts ausmacht, ferner zusammen mit Betahomochelidonin noch wenig *Chelerythrin*, welches, dank seiner Schwerlöslichkeit in Essigäther, in Form warziger

Aggregate von ersterem getrennt erhalten werden kann. *Sanguinarin* ist, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Menge vorhanden, doch werden die Verss. fortgesetzt. *Protopin* entspricht im allgemeinen den von früheren Forschern gegebenen Daten. F. 204° (korr. 208°). Die analytischen Zahlen entsprechen der Formel $C_{20}H_{19}NO_5$. — *Betahomochelidonin*, $C_{21}H_{21}NO_5$, (ca. $^1/_8$ der Gesamtalkaloide) entspricht gleichfalls den von früheren Forschern gegebenen Daten. F. korr. 158,5°; ll. in Chlf. und Essigäther. — *Chelerythrin*, $C_{21}H_{17}NO_4 + C_2H_5OH$ wurde durch seinen F. und die citronengelbe Farbe seiner Salze identifiziert. (Pharm. Journ. **65**. 34—35. 14/7. London.) RUFF.

E. Léger, *Über die Aloine.* Die *Klunge'sche Cupraloinrk.* (Schweiz. Wchschr. Pharm. **23**. 1; C. **83**. 670) kommt nicht dem Barbaloin, sondern dem *Isobarbaloin* zu, denn ein siebenmal aus Methylalkohol umkrystallisiertes Barbaloin zeigte diese Rk. nicht mehr, während selbst Spuren von Isobarbaloin mit dem KLUNGE'schen Reagens eine intensive rotviolette Färbung erzeugten. Das Barbaloin läfst sich sehr leicht reinigen, wenn man es mit dem KLUNGE'schen Reagens behandelt, welches das Isobarbaloin bedeutend rascher oxydiert, als das Barbaloin. Man löst zu diesem Zweck 10 g krystallisiertes Barbaloin in 100 ccm einer 15%ig. NaCl-Lsg., erhitzt die Lsg. auf dem Wasserbade, setzt 5 ccm einer gesättigten $CuSO_4$-Lsg. hinzu, wobei sich die Fl. rot färbt, läfst nach 10 Min. erkalten und filtriert die ausgeschiedenen Krystalle ab. Man wiederholt event. das Verf. ein- bis zweimal und krystallisiert schliefslich das Aloin aus Methylalkohol um.

Reines Barbaloin unterscheidet sich durch seine hellere Farbe von dem mit Isobarbaloin verunreinigten Prod., es giebt die KLUNGE'sche Rk. nicht und färbt sich erst in der Hitze mit HNO_3 rot. Die klinorhombischen Prismen des *reinen Trichlorbarbaloins*, $C_{16}H_{13}O_7Cl_3 \cdot 1^1/_2H_2O$, besitzen nach WYROUBOFF andere Winkel; *reines Triacetyltrichlorbarbaloin* krystallisiert in dünnen, wasserfreien Blättchen vom F. 164,8° (F. des unreinen Prod. 152—153°), *reines Tribrombarbaloin*, $C_{16}H_{13}O_7Br_3 \cdot 3H_2O$, (aus 60%ig. A.) in gelben, verfilzten Nadeln (die früher unter diesem Namen beschriebene Verb. ist Tribromisobarbaloin).

Zur Isolierung der *Aloine der Capaloe* behandelt man eine konz., methylalkoh. Lsg. der letzteren 4—5 mal mit Chlf., verd. den Rückstand der Chlf.-Schichten mit Chlf. + absolut. A. auf Sirupkonsistenz, überläfst ihn der Krystallisation u. reinigt die gewonnenen Krystalle durch Umlösen aus Methylalkohol. Ausbeute etwa 6%. Die nähere Unters. der ersten Aloinkrystallisationen ergab, dafs sie aus reinem Barbaloin bestanden. Beide Aloine lieferten bei der Einw. von HNO_3 Aloetinsäure, Chrysamminsäure und Pikrinsäure, reduzierten FEHLING'sche Lsg. in der Wärme u. ammoniakalische Silberlsg. in der Kälte u. vermochten selbst ein photographisches Bild langsam zu entwickeln. Die Capaloe enthält also ein Aloin, welches mit dem der Barbadosaloe identisch ist. Über ein von den bekannten Aloinen verschiedenes Aloin der Capaloe wird Vf. später berichten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 55—58. [2/7.*].) DÜSTERBEHN.

Oskar Lövinson, *Keimungs- und Wachstumsversuche an Erbsen in Lösungen von fettsauren Salzen.* Fortsetzung von S. 344. Durch die in mehreren Modifikationen angestellten Keimungsversuche wurde erwiesen, dafs durch die Nährlagg., welche entsprechend der KNOP'schen Mineralnährlsg. die nach dieser berechneten Salzmengen der Fettsäure enthielten, die Keimung wesentlich gehemmt wurde, und zwar um so mehr, je gröfser das Molekül der betreffenden Fettsäure war. Von 100 Erbsen keimten im Mittel in den Lsg. der Salze der Ameisensäure 77,5, der Essigsäure 66,66, der Propionsäure 10. Schwefelkohlenstofflsg. wirkte eher keimungsfördernd, beeinträchtigte aber in etwas die normale Weiterentwickelung. Phosphorlsg. zeigte nur eine ganz schwach aufhaltende Wirkung auf das Keimen. Die Lagg. der ameisen-

sauren und essigsauren Salze erwiesen sich als sehr günstige Nährflüssigkeiten für Pilze und Bakterien. Selbst bei Behandlung der Samen mit schwacher Sublimatlsg., Anwendung sterilen W. und sonstigen Vorsichtsmafsregeln traten nach kurzer Zeit Pilzentwickelungen auf, die sich in den Propionlsgg. nicht zeigten. Vf. vermutet, dafs der durch die Propionlsg. geschwächte Keimling die Samenschale nicht mehr zu durchbrechen vermag, auch darin nicht durch Pilze und Bakterien wie bei den beiden anderen Fettsäuren unterstützt wird.

Wachstumsversuche. Nach Erörterung der äufseren Verhältnisse und der allgemeinen Versuchsanordnung giebt Vf. die Einzelheiten und Ergebnisse der ersten Verss. an, deren Resultat im Zusammenhang am Schlufs der Arbeit besprochen werden wird. (Forts. folgt.) (Bot. Centr.-Bl. **83**. 33—43. 13/7. Charlottenburg.) MACH.

H. Stassano, *Über die Verbindungen der Nukleïne mit Metallverbindungen, Alkaloiden und Toxinen.* Nach Vergiftungen von Tieren mit Sublimat werden Verbb. der Nukleïne mit Quecksilber in den Organen gefunden, aus denen das Quecksilber nur langsam durch Schwefelammonium abgespalten wird. Ebenso finden sich in den Organen von Tieren, die mit arseniger S. vergiftet sind, Arsenverbb. der Nukleïne. Auch Strychnin verbindet sich mit Nukleïnen, ferner Toxine, wie Ricin, das nach Injektion desselben in die Blutgefäfse tierischer Organe in Verb. mit Nukleïnen gefunden wird. Das gleiche gilt für Tetanustoxin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **1900**. II. 72—74.) SIEGFRIED.

Elias Metchnikoff, *Über die Cytotoxine.* Unter diesem Namen bezeichnet Vf. die Gifte animalen Ursprungs, welche in der letzten Zeit die allgemeine Aufmerksamkeit der Pathologen auf sich gelenkt haben. Das Studium dieser Gifte war eine Folge der Unterss. über die mikrobizide Eigenschaft des Blutserums verschiedener Tiere. Vf. hat schon vor mehr als 10 Jahren auf die Analogie zwischen dem Mikroben tötenden Vermögen der Serumarten und ihrer Eigenschaft, die roten Blutkörperchen zu l., hingewiesen. Vf. führt die Litteratur über diesen Gegenstand an, welche die Entw. der Forschungen auf diesem Gebiete darlegt. Die Arbeit bildet die Einleitung zu einer Reihe von Aufsätzen (vgl. nachstehende Referate), welche die im Laboratorium des Vf.'s ausgeführten Unterss. enthalten. (Ann. Inst. PASTEUR **14**. 369—77. 25/6. Paris. Inst. PASTEUR.) PROSKAUER.

J. Cantacuzène, *Über die quantitativen und qualitativen Veränderungen der roten Blutkörperchen, hervorgerufen beim Kaninchen durch die Injektion von hämolytischem Serum.* Aus den Unterss. von J. BORDET ist bekannt, dafs es gelingt, durch Injektion des Blutes einer Tierart A auf eine Art B im Serum dieser letzteren spezifische Antikörper zu erzeugen, welche hämolytisch auf die roten Blutkörperchen der Art B wirken. Vf. hat seine Studien mit einem für die roten Blutkörperchen des Kaninchens hämolytisch wirkenden Serum angestellt. Dasselbe wurde durch Injektion wachsender Dosen von defibriniertem Kaninchenblut auf Meerschweinchen erhalten. Die unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Verss. stellten vor allen Dingen das Verhalten der roten Blutkörperchen bei den Versuchstieren und den Hämoglobingehalt des Blutes der letzteren fest. (Ann. Inst. PASTEUR **14**. 378—89. 25/6. Paris. Lab. Inst. PASTEUR.) PROSKAUER.

Besredka, *Das Leukotoxin und seine Einwirkung auf das leukocytäre System.* Es handelt sich hier um rein biologische Unterss., die die Veränderung des Blutes und der Leukocyten unter dem Einfluss eines antileukocytären Serums feststellen. (Ann. Inst. PASTEUR **14**. 390—401. 25/6. Paris. Lab. Inst. PASTEUR.) PROSKAUER.

Metchnikoff u. Besredka, *Untersuchungen über die Wirkung des Hämotoxins*

auf den Menschen. Auch hier handelt es sich um physiologische Veränderungen und Feststellung biologischer Rkk. bei Injektion von bestimmten Serumarten. (Ann. Inst. PASTEUR **14**. 402—14. Paris. Lab. Inst. PASTEUR.) PROSKAUER.

Immanuel Munk, *Zur Frage der Fettresorption.* PFLÜGER (PFLÜGER's Arch. **80**. 111; C. **1900**. I. 915) hat behauptet, daſs das Fett nur nach voraufgegangener Spaltung resorbiert werde. Demgegenüber macht Vf. geltend, daſs zwar nachgewiesen sei, daſs ein Teil des Fettes im Darme gespalten wird, daſs aber noch kein Beweismaterial für die Annahme, daſs das Fett vollständig gespalten werde, vorliege. Vf. bespricht die einschlägige Litteratur u. zeigt, daſs seine von den meisten Physiologen geteilte Ansicht, daſs nur ein Teil des Fettes vor der Resorption gespalten werde, begründet ist. (Centr.-Bl. f. Physiol. **14**. 121—25 und 153—56. 22/6. u. 7/7. Berlin.) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

M. Kölle, *Weiteres über das Invertin.* OSBORNE (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 399; C. **1900**. I. 53) hat gezeigt, daſs das von ihm dargestellte Invertin weder eiweiſsartiger, noch peptonartiger Natur ist und beim Erwärmen mit Salzsäure einen reduzierenden Körper liefert. Vf. konnte durch Spaltung mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure eine reduzierende Substanz abspalten, welche durch das p-Bromphenylhydrazon als Mannose charakterisiert wurde; aus 5 g Invertins wurden 1,5 g Hydrazon erhalten. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 429—36. 9/6. [10/5.] Tübingen. Physiol.-chem. Inst.) SIEGFR.

J. Sarthou, *Über die Rolle, welche das Eisen bei der Schinoxydase zu spielen scheint.* In seiner früheren Abhandlung (S. 53) hat Vf. die Isolierung der Schinoxydase besprochen. In der Asche des erhaltenen Enzyms fand sich eine ziemlich beträchtliche Menge Eisen, Kalk und Natron, aber kein Mangan; letzteres ist für die Erklärung der Wirkung der Schinoxydase zu beachten. Durch Verss. mit Schinus molle wurde nachgewiesen, daſs das Absorptionsvermögen des Enzyms für Sauerstoff mit der Menge des Eisens sich ändert. Verwendet wurde das Tartrat, Oxalat, Citrat, Laktat des Eisens, welche nur geringe Oxydationsrkk. bei Ggw. des Enzyms gaben, wogegen Ferrosulfat, das Ferroammoniumsulfat, das Ferrocyanid und das Eisenoxydulhydrat sehr energische Oxydationserscheinungen veranlaſsten.

Die Ergebnisse führen den Vf. zu folgenden Schlüssen: 1. Das Eisen spielt bei der Schinoxydase die gleiche Rolle, wie das Mangan bei der Laccase von BERTRAND. — 2. Das Eisen, in Form seiner Ferroverbb., besitzt die Eigenschaft, an gewisse leicht oxydierbare Körper einen Teil des O abzutreten, welchen es der Luft entnimmt. — 3. In Verb. mit stickstofffreien org. Körpern ist diese Eigenschaft nur sehr wenig ausgebildet, wogegen sie in Verb. mit N und C sehr kräftig ist. — 4. Die für die gleiche Menge Eisen übertragene Quantität O wechselt je nach der Art der Verb. des Eisens. — 5. Die Oxydationserscheinungen sind je nach der Menge des Eisens in dem angewandten Ferrosalze verschieden groſs. (J. Pharm. Chim. [6] **11**. 583—89. 15/6. [5/5.] Orleans.) PROSKAUER.

J. Morgenroth, *Zur Kenntnis der Labenzyme und ihrer Antikörper.* (II. Mitteilung.) Früher (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **26**. 349; C. **99**. II. 1059) hatte Vf. die Möglichkeit der Erzeugung eines dem Labenzym entsprechenden Antikörpers nachgewiesen. Die auſserordentliche Verbreitung von Enzymen tierischen, besonders aber pflanzlichen Ursprungs, die ihrer Wirkung nach wesentlich gleichartig sind, muſste zur Frage führen, ob der Nachweis gleichartiger chem. Wirkung genüge, um diese Enzyme ohne weiteres miteinander zu identifizieren. Da wir die Enzyme in

chem. reinem Zustande noch nicht darstellen können, so fehlen uns die chem. Mittel, die Ggw. gewisser Gruppen oder deren Abwesenheit im Enzymmolekül nachzuweisen, die die Wirkung der Fermente erklären. Dies können wir aber durch die nach EHRLICH's Forschungen festgestellte Immunitätsrk., wenn bewiesen wird, daſs durch die Immunisierung mit Labenzymen verschiedenen Ursprungs verschiedene Antikörper oder nur ein u. derselbe entsteht. Besteht die Anschauung von EFFRONT zu Recht (cfr. Les enzymes et leurs applications, Paris **1899**. 75), so wird bei der Immunisierung nur stets derselbe Antikörper erzeugt, werden aber bei derselben durch verschiedene Enzyme differente Antikörper gebildet, so sind eben auch die betreffenden immunitätslösenden Enzyme originär, d. h. in ihrer haptophoren Gruppe verschieden. Vf. stellte seine Verss. mit dem Enzym in den Blüten von Cynara cardunculus, der *Cynarase* von RASETTI (Giorn. Farm. Trentino **1898**. Sept.) u. mit tierischem Lab an. Hierbei ergab es sich, daſs das Antilab nicht gegen Cynarase u. die *Anticynarase* nicht gegen Lab schützte. Die beiden Enzyme sind daher als verschieden konstituierte Körper anzusehen, insofern als sie differente, zwei spezifischen Antienzymen entsprechende haptophore Gruppen besitzen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **27**. 721—24. 9/6. [16/4.] Frankfurt a./M. Inst. f. exper. Therapie.) PROSKAUER.

A. Fernbach und **L. Hubert**, *Über das proteolytische Enzym des Malzes.* Die Ggw. eines proteolytischen Enzyms im Malz ist lange vermutet, aber noch nicht sicher nachgewiesen worden. Wss., in der Kälte dargestellte Malzauszüge haben die Fähigheit, Eiweiſs bei Temperaturen bis 70° zu verdauen und verlieren diese Fähigkeit durch Kochen. Hierbei scheint das Eiweiſs bis zur B. von Amidosäuren zersetzt zu werden. Das Enzym wirkt am besten bei 60° u. wird beim Dörren des Malzes nicht zerstört. Nach der Einw. des Enzyms bei 40° auf Eiweiſs werden in der Reaktionsfl. keine durch Phosphorwolframsäure fällbaren Prodd. gefunden, während bei höherer Temperatur Phosphorwolframsäure durch nicht fällbare Körper, Amidosäuren, gebildet werden. Es besteht demnach ein Parallelismus zwischen der Diastase und diesem proteolytischen Enzym des Malzes, indem den Dextrinen die Peptone (Albumosen) und der Maltose die Amidosäuren entsprechen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. I. 1783—85. [25/6.*] Brauerei-Lab. d. PASTEUR'schen Inst.) SIEGFRIED

G. Malfitano, *Über die Protease des Aspergillus niger.* Die Protease des Aspergillus niger, welche in dem Nd. enthalten ist, den A. in einem wss. Auszuge des Mycels erzeugt, besitzt die Eigenschaften einer pflanzlichen proteolytischen Diastase; sie ähnelt dem Papaïn u. der proteolytischen Diastase des Malzes, wirkt auf Gelatine, Nukleoalbumine, Globuline und Albuminate ein. Auf Albumin ist sie ohne Einw.; Eiereiweiſs wird von ihr nicht verdaut, u. zwar wohl deshalb, weil seine Lagg. leicht koagulieren, und die Protease nicht im stande ist, koaguliertes Eiweiſs zu l. Die Protease wirkt am besten, wenn die Rk. der Versuchsfl. gegenüber Methylorange neutral ist, also der Acidität entspricht, welche durch die sauren Phosphate verursacht wird. Man kann das Enzym nicht mit Pepsin verwechseln, das nur in Ggw. freier S. wirksam ist und vor allem die Fähigkeit besitzt, koaguliertes Eiweiſs zu l. Die Protease unterscheidet sich vom Papaïn nur durch ihre gröſsere Empfindlichkeit gegen die schädliche Wirkung alkal. reagierender Phosphate. Schlieſslich ist sie vom Pankreatin leicht zu unterscheiden, das im Gegensatz zu ihrer Wirkung bei Ggw. von alkal. Phosphaten aktiv ist, aber koaguliertes Eiweiſs nicht angreift.

Anknüpfend an diese Unterss. über die Aspergillusprotease bemerkt Vf. noch, daſs sich der prinzipielle Charakter einer Diastase durch ihr Verhalten zu der Rk. des Mediums kennzeichnet, welches für den Grad ihrer Aktivität bestimmend ist. Vorläufig kann man noch nicht sagen, daſs es für jede Eiweiſssubstanz eine spezifische Diastase gebe. Die Verss. des Vf.'s haben aber gezeigt, daſs die Wirkung

derselben Diastase auf verschiedene Albuminoide keineswegs eine gleichmäfsige ist, u. dafs zwei verschiedene Wirkungen existieren, eine, welche Vf. als „Dekoagulation" des Albumins bezeichnet, und eine andere, nämlich die Proteolyse. Das Papaïn und die Protease sind biologisch deshalb interessante Enzyme, weil sie ihre Funktionen im Inneren der Zellen ausüben; das Pepsin u. Pankreatin vollbringen die Digestion extracellulär. (Ann. Inst. Pasteur **14**. 420—47. 25/6. Paris. Lab. d. Inst. Pasteur von Duclaux.) Proskauer.

Paul Krause, *Beiträge zur Kenntnis des Bacillus pyocyaneus.* I. Vf. unternahm Verss. über die *Einwirkung von hochgespannten Strömen (Teslaströmen) auf den Bacillus pyocyaneus u. einige andere Bakterien.* Hierbei ergab es sich, dafs die Abtötung derselben in Glycerinagar- und Bouillonkulturen auf die durch die hochgespannten Ströme entwickelte Wärme zurückzuführen ist. Die geringe Abschwächung des Farbstoffes beim Pyocyaneus und Prodigiosus in den Fällen, wo diese nicht vernichtet wurden, kann, aufser durch die Wirkung der Teslaströme, durch die Ozonbildung und die im Selenoid nicht auszuschaltende elektrolytische Zers. des Nährbodens bedingt sein. — II. Ferner bringt Vf. „Beiträge zur Kenntnis einiger biologischer Eigenschaften des Bacillus pyocyaneus". Durch die Symbiose mit Streptococcus pyogenes läfst sich die Farbstoffbildung des Pyocyaneus hemmen, so dafs auch farbloser, durch Streptokokken bedingter Eiter daneben den Bac. pyocyaneus enthalten kann, ohne dafs dies durch das Auge erkannt wird. — Für die Farbstoffbildung des Pyocyaneus auf künstlichen Nährböden ist der Luftzutritt von grofser Bedeutung; dies beweisen Züchtungsverss. desselben in einer Atmosphäre von H, CO_2, Leuchtgas, H_2S und im Vakuum. — III. Die Unterss. über die *Farbstoffe des Bacillus pyocyaneus* erstreckten sich auf die Löslichkeit desselben in verschiedenen Lösungsmitteln. Auf Zusatz von S. trat in den Lagg. Rotfärbung ein, die beim Überschufs meist wieder verschwand. NH_3 stellt die grüne und meist auch die fluoreszierende Farbe wieder her. — Nur der Chlf.-Extrakt verhielt sich etwas anders. Bei Zusatz von HCl verschwand zuerst die Blaufärbung; es bildeten sich zwei Zonen: eine untere farblose, eine obere grüne. H_2SO_4-Zusatz, ebenso wie HNO_3, brachten die blaue Färbung zum Verschwinden; bei dem ersteren entstand eine obere, schwach rote Schicht, während bei HNO_3 eine Färbung nicht nachzuweisen war. Alkalizusatz war ohne Einfluſs. — Bei 24-stünd. Kulturrasen des Bac. pyocyan. gelingt es, durch wiederholtes Ausschütteln mit Chlf. den blauen Farbstoff völlig zu entfernen; durch W. gewinnt man den gelblichgrünen Farbstoff, der schwach fluoresziert. Vf. nimmt im Bac. pyocyan. daher zwei Farbstoffe an: den blauen, das Pyocyanin, das dem Pyocyaneus allein zukommt und sehr wohl als Chloroformextrakt zur Differentialdiagnose mit anderen fluoreszierenden Bakterien herangezogen werden kann, und den grünlich fluoreszierenden Farbstoff, welcher häufiger auch bei anderen Bakterien vertreten und leicht als Wasserextrakt erhältlich ist. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **27**. 769—75. 23/6. [13/4.] Hamburg-Eppendorf.) Proskauer.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Malméjac, *Wirkung der Holzkohle auf die organischen Stoffe des Wassers.* Vf. hat für seine Verss. unausgeglühte und bei Rotglut erhitzte, vorher unausgewaschene und ausgewaschene Holzkohle von feinerem und gröberem Korn und verschiedener Oberfläche angewendet. Es können, nach dem Ausfall der Verss., im W. organische Substanzen vorkommen, die von Holzkohle nicht absorbiert werden, andererseits aber auch solche, die von ihr zurückgehalten werden. Die Wirkung der Kohle reicht, je nach ihrer Beschaffenheit und Vorbehandlung, nur auf eine gewisse

Zeit hin aus; Vf. hat nach fünftägiger Benutzung eine Abschwächung des Absorptionsvermögens beobachten können. Durch die Verwendung einer doppelt grofsen Menge von Holzkohle läfst sich der Effekt nicht etwa verdoppeln; es würde die Vermehrung der Kohle nur dann zum besseren Resultate führen, wenn man zum W. nach und nach die Kohle in gröfserer Menge zusetzt. Die schwere und zackige Holzkohle absorbiert weniger schnell die organische Substanz, als die leichte und glatte. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 5—8. 1/7. [6/5.].) PROSKAUER.

Armand Gautier, *Brennbare Gase der Luft; Luft der Wälder; Luft der hohen Berge.* (Vgl. S. 205.) Luft der Wälder: Die Bestimmungen wurden in den 187 m hoch gelegenen Wäldern von Lainville, 70 km von Paris, ausgeführt. Die Luft wurde in einer Waldlichtung, 1,8 m über dem Boden und 20 m von der Hütte entfernt, abgesaugt. Die Kupferoxydröhre wurde in einer Länge von 30 cm erhitzt. Vf. fand im Mittel von drei Bestimmungen in 100 l trockener Luft (auf 0° u. 760 mm reduziert) 1,54 mg H u. 3,4 mg C, entsprechend einem Verhältnis von C : H wie 2,2 : 1. (Für die Luft von Paris war dieses Verhältnis 3,5 : 1, wenn ebenfalls eine Kupferoxydröhre von nur 30 cm Länge benutzt wurde.) Es existieren demnach in der Luft der Wälder KW-stoffe, doch bleibt das für diese Luft gefundene Verhältnis C : H = 2,2 : 1 (1,8 : 1, wenn eine 70—80 cm lange Kupferoxydröhre benutzt wird) hinter dem für Methan gefundenen Verhältnis 2,4 : 1 (30 cm lange Kupferoxydröhre) zurück. Es folgt hieraus, dafs in der Luft der Wälder das Methan noch mit freiem H gemischt ist.

Luft der hohen Berge: Die Bestimmungen wurden auf dem Berge Canigou in den Pyrenäen in einer Höhe von 2400 m an einem völlig freien, felsigen, dem Winde ausgesetzten Platz ausgeführt. Die Luft wurde 2 m über dem Boden und 30 m von der Hütte entfernt abgesaugt. Vf. fand bei Benutzung einer Kupferoxydröhre von 30 cm Länge im Mittel von drei Bestimmungen in 100 l Luft (reduziert auf 0° und 760 mm) 1,97 mg H und 0,66 mg C, entsprechend einem Verhältnis von C : H wie 0,33 : 1, gegenüber einem solchen von 3,49 : 1 in der Luft zu Paris und von 2,2 : 1 in der Luft der Wälder. Nimmt man an, dafs die in der Luft vorhandenen KW-stoffe gröfstenteils aus Methan bestehen, so läfst sich aus dem gefundenen Kohlenstoff für die Luft von Paris ein Gehalt von 22,6 ccm, für die Luft der Wälder ein solcher von 11,3 ccm und für die Luft der hohen Berge ein solcher von 2,19 ccm Methan pro 100 l Luft berechnen. Da in 2,19 ccm Methan nur 0,394 mg H enthalten sind, während 1,97 mg gefunden wurden, so müssen 17,3 ccm freier H in 100 l Luft der hohen Berge enthalten sein. (Bei Verwendung einer Kupferoxydröhre von 70—80 cm Länge würden sich 24,6 ccm freier H berechnen, doch dürfte dieser Wert zu hoch sein, und die richtige Zahl zwischen 17,3 und 24,6 liegen.) Die Luft der höheren Regionen ist also fast völlig frei von KW-stoffen, enthält dagegen ungefähr 0,02 Volumprozente freien H. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 13—18. [2/7.*].) DÜSTERBEHN.

Heinrich Seidel, *Über Raffination von Speiseöl.* Ein *Sesamöl* von saurem Geruch und Geschmack wurde mit 0,1% kohlensaurem Kalk 4 Stunden lang kräftig mit einem Rührwerk durchgerührt und hierauf vom Kalk abfiltriert. Der saure Geruch u. Geschmack wurden dadurch vollkommen entfernt. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien **10**. 159. Juli. Wien.) RUFF.

S. Blumenfeld und **Heinrich Seidel**, *Über die flüchtigen Fettsäuren einiger Pflanzenfette.* Um zu ermitteln, in welchen Ausbeuten das aus Estern der Capron-, Capryl- und Caprinsäure bestehende sogen. *Kognaköl* aus *Kokosfett*, *Palmkernöl* und *Illipefett* zu erhalten ist, bestimmten Vff. die Menge der in diesen Fetten enthaltenen, mit Wasserdampf flüchtigen Fettsäuren, deren Äthylester in der That einen ausge-

sprochenen Geruch nach Kognaköl zeigten. Es wurden erhalten: aus Illipefett 1,43%, aus Palmkernfett 4,53% und aus Kakaofett 15,10% flüchtiger Fettsäuren. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien **10**. 160. Juli. Wien.) RUFF.

F. Filsinger, *Über den Rohfasergehalt des geschälten Rohkakaos.* Die Angaben des Rohfasergehaltes des Rohkakaos verschiedener Provenienz im normal geschälten Zustande gehen sehr weit, bis 3,4%, auseinander, namentlich auch, weil die Analytiker nach verschiedenen, nicht näher angegebenen Methoden gearbeitet haben. Vf. hat den Rohfasergehalt der handelsüblichen Sorten Rohkakao nach ein u. derselben Methode und unter völlig übereinstimmenden Bedingungen ermittelt. Er benutzte die Glycerin-Schwefelsäuremethode von KÖNIG in ihrer dritten Modifikation: Erhitzen des feingemahlenen, möglichst entfetteten Kakaos in offener Porzellanschale mit einem in der Mitte und in mittlerer Tiefe der Fl. befestigtem Thermometer auf einem Gasofen bei 135—137° C. Die Rohfaser wurde schliefslich auf einem Papierfilter gesammelt, erst mit sd. W. völlig ausgewaschen, dann durch absol. A. entwässert und im Extraktionsapp. 6—8 Stdn. mit Ä. extrahiert. Nur so gelang es, die Rohfaser völlig fett- und genügend farbstofffrei und übereinstimmende Resultate zu erhalten.

Nachstehende Tabelle enthält die auf solche Weise ermittelten Werte:

	Feuchtigkeit 105° C. Prozente	Fett. Prozente	Rohfasergehalt	
			Entschälte Bohne. Proz.	Kakaopulver. Prozente
Puerto Cabello	4,10	51,47	5,37	6,44
Java.	3,01	50,48	3,97	4,76
Ariba Guayaquil I. . . .	3,44	49,70	4,10	4,92
Ariba Guayaquil II. . . .	4,16	52,23	4,07	4,88
Machala Guayaquil I. . .	3,86	52,40	4,43	5,31
Machala Guayaquil II. . .	3,64	52,00	3,58	4,29
Para.	3,96	54,63	4,01	4,81
Surinam, Guayana . . .	3,51	49,80	3,01	3,63
Bahia	3,96	50,46	2,81	3,37
Grenada	3,54	53,20	3,10	3,72
Guatemala	4,48	53,10	3,50	4,20
Caracas.	4,06	50,70	3,65	4,38
Samana	4,45	51,43	4,58	5,40
St. Thomé A. I.	3,80	48,74	4,13	4,95
St. Thomé A. II.	3,54	51,25	2,95	3,54
St. Thomé B.	3,14	54,98	3,15	3,87
Haiti	3,34	55,45	3,12	3,74

Die Refraktion des Fettes bei 40° C. betrug 47,0—47,5 Skalenteile. Der Rohfasergehalt des Kakaopulvers ist aus dem der Kakaomasse entölter Bohnen berechnet unter der Annahme, dafs 20% Fett abgepreſst werden. (Z. öffent. Ch. **6**. 223—27. 30/6. [13/6.] Dresden.) WOY.

Agrikulturchemie.

W. v. Knieriem, *Der Roggen als Kraftfuttermittel.* Da der Roggen auch auf geringem Boden und in ungünstigem Klima fast immer sichere Erträge liefert und in vielen Fällen durch keine andere Frucht ersetzt werden kann, wäre eine Einschränkung oder ein Aufgeben des Roggenbaues, wozu es durch den starken Preissturz des Roggens kommen könnte, für die Landwirtschaft von weittragenden, nach-

teiligen Folgen und infolgedessen eine günstige Verwertung des Roggens in der Wirtschaft selbst von gröfster Bedeutung. Vf. unternahm es daher, durch Fütterungsvers. an Milchkühen, Schafen, Schweinen, Pferden, Kaninchen und Hühnern den Wert des Roggens bei der Verfütterung festzustellen. Der erste Vers. mit Milchkühen, welcher zunächst bezweckte, den Einfluſs verschiedener Fette auf die Konstitution des Butterfetts zu prüfen, und bei welchem einem Tier neben Kleeheu Roggenschrot, dem anderen Malzkeime gereicht wurden, ergab, daſs Roggenschrot, wie auch Malzkeime, nur geringe Mehrerträge an Milch bewirkten; ein schädlicher Einfluſs des Roggens wurde in keiner Weise bemerkt. Durch einen weiteren Vers., der die Wirkung des Roggenschrots im Vergleich zu der des Haferschrots bei der Fütterung an Milchkühe verdeutlichen sollte, wurde festgestellt, daſs bei Roggen die Milchproduktion etwas höher steigt als bei Hafer, wenn das Grundfutter durch Ölkuchenzugabe genügenden Fettgehalt besitzt, dagegen ist der Fettgehalt der Milch bei Haferfütterung höher. Da auch hier eine Benachteiligung des Gesundheitszustands nicht eintrat, ist zu schlieſsen, daſs der Roggen mit gutem Erfolg an Milchkühe verfüttert werden kann, besonders wenn Ölkuchen dazu gegeben wird. Ein Unterschied in Konsistenz und Geschmack der Butter wurde nicht beobachtet, doch kann hierbei die Ölkuchenbeigabe von Einfluſs gewesen sein.

Bei den Verss. mit Schafen, die nach der vom Vf. bereits früher angewandten Methode angestellt wurden, sollte vornehmlich die Verdaulichkeit des Roggens mit der des Hafers verglichen werden. Die aus je zwei Perioden mit wechselnden Mengen Roggen, bezw. Hafer und Heu und aus der chemischen Zus. der Einnahmen und des Kotes berechneten Verdauungskoeffizienten stellten sich mit Ausnahme desjenigen für die N-freien Bestandteile bei Roggen wesentlich niedriger als bei Hafer. Die Verdaulichkeit des Futtergemisches wurde bei stärkerer Haferzulage für alle Nährstoffe erhöht, während die stärkere Roggenfütterung nur die Verdaulichkeit der Eiweiſsstoffe und die der N-freien Bestandteile erhöhte, die des Fettes und der Rohfaser aber stark herabdrückte. Das Fett des Roggens zeigte sich wie bei allen weiteren Unterss. als sehr wenig verdaulich.

Verss. mit Schweinen, bei denen neben frischer Milch zum Vergleich Gerste gefüttert wurde, ergaben, daſs eine ziemlich starke Roggenfütterung angängig ist, daſs aber bei gleichen Preisen für Roggen und Gerste letztere vorzuziehen ist, denn der Roggen wurde nach einiger Zeit nur noch sehr ungern genommen, es traten sogar bei reiner Roggenfütterung Krankheitserscheinungen auf, die jedoch durch Gerstenfütterung schnell beseitigt wurden.

Die meistens bezweifelte Verwendbarkeit des Roggens bei Pferden wurde ebenfalls durch ausführliche Unterss. geprüft. Danach ist der Hafer als Pferdefutter bei weitem vorzuziehen, bei richtiger Fütterungsweise und allmählicher Gewöhnung aber wird der Roggen in ziemlich groſsen Mengen gut vertragen, es muſs nur für eine andere Fettquelle im Futter gesorgt werden.

Von Kaninchen wurde Roggen ungern genommen, eine bessere Aufnahme wurde jedoch durch Zugabe von aus Heu hergestellter Rohfaser erreicht. Die Verss. ergaben, in Übereinstimmung mit den Unterss. von Weiske, eine schlechte Ausnutzung der Eiweiſsstoffe und des Fettes, dagegen eine hohe Verwertung der N-freien Bestandteile. Es scheint indessen, daſs nach Verss., bei denen eine Reihe pflanzlicher Rohfette auf ihre Verdaulichkeit geprüft wurden, und über die Vf. später berichten wird, Kaninchen eine relativ hohe Verdauungsfähigkeit für Roggenfett besitzen.

Ähnliche Resultate ergaben sich bei den Fütterungsverss. an Hühnern, bei denen Roggen, Hafer und Gerste mit einander verglichen wurden. Da Hühner Rohfaser nicht verdauen, ist die Ausnützung des Roggens im Verhältnis höher wie bei den anderen Tieren, auch hier zeigte sich die geringe Verdaulichkeit des Roggenfettes.

Im allgemeinen kann Roggen als Futtermittel gut verwandt werden, wenn bei

der Verfütterung vorsichtig verfahren und bei der Auswahl der nebenbei zu gebenden Futtermittel Rücksicht auf einen genügenden Gehalt leicht resorbierbaren Fettes genommen wird. Die schlechten Erfahrungen, welche man früher bei Roggenfütterung gemacht hat, sind wahrscheinlich auf Verunreinigungen des Roggens durch Mutterkorn, Rade und andere Unkräuter zurückzuführen. Gesundheitsschädigungen traten mit Ausnahme des einen Falles der ausschliefslichen Roggenfütterung bei Schweinen nicht auf.

Die geringe Verdaulichkeit des Roggenfettes gab Veranlassung, die Konstitution des Körner- und Strohfettes von Roggen und Hafer zu prüfen. Obwohl sich hierbei charakteristische Unterschiede zeigten, konnten vorderhand sichere Anhaltspunkte für den Grund der schweren Resorbierbarkeit des Roggenfettes nicht gefunden werden. Vf. hofft, zu dieser Frage bald weitere Beiträge liefern zu können. (Landw. Jahrbb. **29**. 484—523. Peterhof.) MACH.

W. v. Knieriem, *Die Saatwicken als Kraftfuttermittel.* Vf. wendet sich gegen die bisher ziemlich allgemein geltende Ansicht, dafs die Samen der Wicke (Vicia sativa) nur an Mastvieh in geringen Mengen und mit grofser Vorsicht verfüttert werden können, und dafs sie namentlich bei Milchkühen sehr ungünstig und direkt hemmend auf die Milchsekretion wirken. Die vorliegenden ausgedehnten Fütterungsverss. an Milchkühen hatten durchweg das Resultat, dafs durch Wickenschrot eine starke Steigerung des Milchertrages hervorgerufen wurde; auch bei hohen Gaben u. andauernder Fütterung hielt die günstige Wirkung an. Der Fettgehalt der Milch nimmt jedoch unter dem Einfluſs der Wickenfütterung ab. Irgend ein nachteiliger Einfluſs auf die Gesundheit konnte in keinem Falle, auch während einer sechsjährigen in der Praxis durchgeführten Fütterung nicht, beobachtet wurden. Durch besondere Verss. an Kaninchen bestimmte Vf. auch die Verdaulichkeit des Wickenschrots. Alle Nährstoffe wurden sehr gut verdaut und zeigten wesentlich höhere Verdauungskoeffizienten als die Nährstoffe der verschiedenen Getreidearten.

Von Schweinen wurden indessen reine Wicken nur ungern aufgenommen, die anfängliche Gewichtszunahme liefs bald nach, und es traten wie bei reiner Roggenfütterung (s. vorstehendes Ref.) krankheitsartige Erscheinungen auf, die durch Verfütterung von Gerste bald verschwanden. Die ungünstige Wirkung dürfte vor allem in dem hohen Eiweifsgehalt der Nahrung ihren Grund haben. Wenn danach die Wicke an Schweine nur mit Vorsicht zu verfüttern ist, hat sie sich als Milchfutter ausgezeichnet bewährt und kann als eins der billigsten und besten Kraftfuttermittel empfohlen werden. Ein bitterer Geschmack der Milch und der Butter, wie er nach einigen Angaben durch Wickenfütterung auftreten soll, wurde in keinem Falle bemerkt, nur nahm die Butter eine mehr feste, krümlige Beschaffenheit an. (Landw. Jahrbb. **29**. 524—40. [März.] Peterhof.) MACH.

Analytische Chemie.

Alfred H. White, *Eine Bürette für genaue Gasanalyse.* Vf. beschreibt eine *Gasbürette*, die, eine Modifikation von PETTERSON u. HEMPEL's ähnlichen Apparaten, gestattet, Druck und Temperaturänderungen des eingeschlossenen Gases automatisch zu kompensieren und alle Fehler zu vermeiden, welche mit eingeschlossener Luft oder dem Verlust von Gas bei der Herst. der Verbindung mit den Absorptionspipetten zuzuschreiben sind. Das Wesentliche an dem App. ist ein Dreiweghahn, der einerseits das Korrektionsmanometer mit der Bürette fest verbindet, andererseits erlaubt, die Flüssigkeit der Absorptionspipetten durch die Verbindungskapillare und den Stopfen hindurchzutreiben, so dafs bei Herstellung der Verbindung der Bürette mit der Pipette kein Gasgewinn u. kein Gasverlust mehr stattfinden kann. Für die Ab-

lesung noch einfacher wird der App. durch Gestaltung der Bürette nach BLEIER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 238; C. **98**. I. 593), so daſs leicht eine Ablesung mit einem Fehler von weniger als 0,02 ccm auch ohne Fernrohr möglich wird. (Journ. Americ. Chem Soc. **22**. 343—49. Juni. [27/4.] Univ. of Michigan.) RUFF.

Martin Lehmann, *Quantitative Bestimmung des Jodoformgehaltes in Verbandstoffen auf maſsanalytischem Wege.* Vf. hat seine Methode (Pharm. Ztg. **45**. 143; C. **1900**. I. 693) dahin abgeändert, daſs er 10 g Verbandstoff in einem Glasstöpselgefäſse mit 200 ccm Spiritus ätherous übergieſst, unter öfterem Schütteln 24 Stdn. bei 20—25° C. stehen läſst und 20 ccm der Lsg. wie früher weiter behandelt. Der Jodoformgehalt sollte von den Fabriken entweder in Gewichtsprozenten des fertigen Materials oder in Grammen pro Meter Verbandstoff angegeben werden. (Pharm. Ztg. **45**. 522—23. 7/7.) WOY.

J. Gailhat, *Gasometrische Bestimmung der Nitrite bei Gegenwart von Nitraten oder anderen löslichen Salzen.* Das Verf. beruht auf der Einw. der konz. neutralen Lsg. von Ammoniumsalzen auf neutrale Lsgg. von Nitriten bei Siedehitze; dieselbe geht unter Entw. von N nach der Gleichung:

$$NH_4Cl + M^INO_2 = N_2 + 2H_2O + M^ICl$$

vor sich. Man kann das Nitrit entweder aus dem entwickelten N oder aus der zers. Menge des Ammoniumchlorids oder auch aus dem gebildeten Chlorid berechnen. Am empfehlenswertesten ist es, den freien N zu messen, wozu man sich des von SCHLOESING angegebenen App. zur Bestimmung der Nitrate bedienen kann, an dem Vf. eine für den vorliegenden Zweck geeignete kleine Abänderung angebracht hat. Die Lsg., in welcher das Nitrit bestimmt werden soll, läſst man in den SCHLOESING'schen Kolben eintreten, nachdem in demselben durch Kochen der gesättigten Salmiaklsg. u. infolge der damit verbundenen Wasserdampfentw. ein luftleerer Raum geschaffen worden ist. Für die Berechnung des Nitritgehaltes giebt Vf. eine Formel an, die von den gebräuchlichen Berechnungsformeln für geometrische Bestimmungen nicht abweicht. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 9—12. 1/7. [6/5.] Bordeaux. Lab. f. prakt. Arbb. d. Med. Fakultät.) PROSKAUER.

George Auchy, *Bemerkungen zu einigen Methoden der Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl.* Die erste Methode, die Vf. bespricht, ist diejenige von DOUGHERTY, der zufolge der Kohleschwamm erst viermal mit heiſser HNO_3 gewaschen wird, um Cu und CuS zu entfernen, und dann erst geglüht wird, wobei 67,5% des Verlustes als C in Rechnung gezogen werden. Vf. findet, daſs mit dem Waschen mit HNO_3 ein Verlust an C verbunden ist, daſs der C-Schwamm HNO_3 zurückhält, im Mittel nur 60% C enthält, und daſs dem Verf. eine ziemlich weite Fehlergrenze (ca. 10%) anhaftet.

Die übliche Methode der Verbrennung leidet an der Schwierigkeit, das Entweichen jeder Spur von CO_2 und H_2O aus dem Kaliapparat völlig zu verhindern. Vf. sucht den Grund dafür in dem ungleichmäſsigen Widerstand, den das Gas beim Passieren der App. findet, und zeigt, daſs bei hinreichend langsamer Verbrennung dieser Fehler ohne Bedeutung ist, und daſs H_2SO_4 an Stelle des Chlorcalciums eine gleichmäſsigere Regulierung des Gasstroms erlaubt. — Betreffs SHIMER u. ARNOLD's Anordnung bemerkt Vf., daſs die Reduktion der Chromsäure in letzterer auf die Absorption von HCl und nicht von SO_2 zurückzuführen ist, und daſs also die Vorlage mit Chromsäure ganz gut durch eine solche mit W. ersetzt werden kann.

Die kolorimetrische Bestimmung des C läſst sich durch Einführung mehrerer Vergleichsproben etwas genauer gestalten, so daſs man Resultate, die dem wirklichen

C-Gehalt auf 0,3% nahe kommen, erzielen kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 334—43. Juni. [25/4.] Philadelphia.) RUFF.

G. v. Knorre, *Über die Bestimmung des Cers.* Wie der Vf. schon vor einigen Jahren (Z. f. angew. Ch. **1897**. 685. 717; C. **97**. II. 1158) mitgeteilt hat, läfst sich das Cer mafsanalytisch durch Reduktion der gelb bis orange gefärbten, sauren Cerisalzlsgg. mit H_2O_2 zu farblosen Cerosalzen bestimmen. Um diese Methode auch für Ceroverbb., sowie Gemische derselben mit Thor-, Lanthan- und Didymsalzen verwerten zu können, mufste ein Oxydationsmittel gefunden werden, welches Cerosalze glatt und quantitativ in Cerisalze umwandelt. Ein solches fand sich im *Ammoniumpersulfat*, während das zuerst von GIBBS (Z. anal. Ch. **3**. 395) und neuerdings von JOB (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 101; C. **99**. I. 453) empfohlene Bleisuperoxyd in stark salpetersaurer Lsg., sowie auch die elektrolytische Oxydation keine zufriedenstellenden Resultate gaben. — Die Methode, welches zugleich wohl den schärfsten Nachweis von Cerverbb. darstellt, wird wie folgt ausgeführt: Die Cerosalzlsg. wird mit so viel verd. Schwefelsäure angesäuert, dafs beim Kochen keine gröfseren Mengen basischen Sulfats ausfallen, dann in der Kälte mit Ammoniumpersulfat versetzt, 1—2 Minuten zum Sieden erhitzt, auf 40—60° abgekühlt, mit neuem Persulfat einige Minuten zum Kochen erhitzt, wieder auf 40—60° abgekühlt und schliefslich, nach Zugabe einer dritten Portion Persulfat, 10—15 Minuten gekocht, wobei man gegen Schlufs mit etwas verd. Schwefelsäure ansäuert, um das überschüssige Persulfat zu zerstören. Für 0,2—0,3 g Cer genügen etwa 3 g Ammoniumpersulfat, das man für sich in W. l. und in der Art verwendet, dafs man vor dem erstmaligen Aufkochen die Hälfte u. dann je $^1/_4$ dieser Lsg. der zu oxydierenden Fl. zumischt. Nach völligem Erkalten titriert man mit verd. H_2O_2-Lsg. bis zur Entfärbung u. mifst den geringen Überschufs des Reduktionsmittels mit $KMnO_4$ zurück. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1924—29. 9/7. [23/6.] Charlottenburg.) STELZNER.

C. Reichard, *Zur mafsanalytischen Bestimmung der Chromsäure durch arsenige Säure in alkalischer Lösung.* Vf. hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1913) gezeigt, dafs eine wss. Lsg. von As_2O_3 Chromsäure wie Chromate bei 50° C. übersteigender Temperatur reduziert. Alkal. oder ammoniakalische Lsgg. von As_2O_3 wirken, wenn auch langsam, schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Erhitzt man ein Alkalichromat nach Zusatz starker NaOH mit einer Lsg. von As_2O_3, so wird ersteres allmählich unter teilweiser Ausscheidung des gebildeten Chromoxydhydrats als Gallerte reduziert. Zur Restbestimmung der As_2O_3 kann Jod oder $KMnO_4$ dienen. Im ersten Falle wird die Fl. durch eine auf Alkali eingestellte Lsg. von HCl oder H_2SO_4 neutralisiert, gepulvertes Natriumdicarbonat im Überschufs zugegeben, filtriert, gut ausgewaschen und titriert.

Bei Benutzung von $KMnO_4$ erübrigt sich die Filtration. Man macht schwefelsauer, verd. bis zur hellgrünen Farbe und titriert, bis ein charakteristischer violetter Ton auftritt. Auch die Chromate der Schwermetalle lassen sich in gleicher Weise titrieren, namentlich leicht Bleichromat. Die Resultate der Methode fallen stets ein Geringes zu hoch aus, namentlich weil das Chromoxydhydrat As_2O_3 mechanisch einschliefst u. der Einw. des Permanganats entzieht. Vf. will diesen Punkt noch weiter bearbeiten. (Chem.-Ztg. **24**. 563—64. 4/7.) WOY.

Richard K. Meade, *Ein Verfahren zur Bestimmung von Zink mit Hilfe von Normalnatriumthiosulfatlösung.* Wie bei seiner volumetrischen Bestimmung des Mg (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 746; C. **99**. II. 631) verfährt Vf. jetzt auch zur Bestimmung des *Zinks*.

Zu der Lsg. des Zn in verd. HCl werden NH_3 im Überschufs und 50 ccm Natriumarseniatlsg. (10%) gegeben. Die Lsg. wird auf 750 ccm verd., erwärmt, mit

HNO_3 versetzt, bis eine leichte Trübung auftritt, und dann mit Essigsäure, bis schwach saure Rk. eingetreten ist. Das erst flockig fallende *Zinkammoniumarseniat* wird beim Erwärmen schwer und körnig, wird dann abfiltriert und mit W. u. verd. HCl in ein Becherglas gespült und gelöst, so daſs das Volum 75—100 ccm beträgt. Die kalte Lsg. wird mit 2—3 g KJ versetzt und nach einigen Minuten mit Thiosulfatlsg. titriert.

Da Ca u. Mg durch Natriumarseniat aus alkal., das Zink aber aus saurer Lsg. gefällt werden, so können die ersten beiden aus stark ammoniakalischer Lsg. zuerst gefällt werden, worauf beim Ansäuern mit HNO_3 und Essigsäure auch das Zink niedergeschlagen wird.

Das Mn läſst sich weniger leicht vom Zink trennen; es wird am besten vorher mit $KClO_3$ und HNO_3 als MnO_2 gefällt. — Die mitgeteilten Resultate sind gut. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 353—56. Juni. [4/5.] Lafayette College. Easton.) Ruff.

Adolf Fraenkel, *Die Untersuchung von Zinkstaub.* Vf.'s nach Drewsen modifiziertes Verf. zur Bestimmung des *Zinkstaubs*, welches auf der Reduktion einer Normalchromsäurelsg. und der Bestimmung des Überschusses daran auf jodometrischem Wege beruht, hat den Nachteil, daſs die grüne Farbe der Chromisalze den Farbenumschlag leicht verdeckt. Indem Vf. nun den Chromüberschuſs nur in einem Teil der zuvor verd. Fl. zurücktitrieren läſst, wird dieser Übelstand beseitigt. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien **10**. 161. Juli. Wien.) Ruff.

H. Mennicke, *Zur Analyse der Blei- und Zinnerze, sowie der wichtigsten Blei- und Zinnpräparate und deren Handelsprodukte.* (Forts. von S. 227.) Die quantitativ verlaufende Reduktion von Bleisulfat und Zinnoxyd zu Blei und Zinn durch HCl und Zink kann in der verschiedensten Art zum Aufschlieſsen der meisten Blei- und Zinnerze und Präparate dienen unter Anschlieſsen der direkten Bestimmung beider Metalle. So werden 0,5—1 g Bleiglanz mit 30 ccm HCl 1:3 in einer Platinschale durch 1 g, in Gläschen durch 2 g feinkörniges Zink reduziert, Bleischwamm und Gangart auf ein Filter gesammelt, in der beschriebenen Weise getrocknet und gewogen, das Blei durch Salpetersäure gelöst und so die Gangart des Bleies im Filtrat ermittelt, die Bleibestimmung event. durch Fällung des Bleies im Filtrat als Bleisulfat kontrolliert.

Im Bleivitriol (Vitriolbleierz, Anglesit) wird das Blei in gleicher Weise reduziert, aus dem auf Filter gesammelten Bleischwamm durch Salpetersäure gel. und als Sulfat bestimmt. Bleilasur (Linarit) wird mit 50 ccm HCl und 4 g Zink aufgeschlossen, der Schwamm durch HNO_3 gel., das Blei als Sulfat, Kupfer in beliebiger Weise bestimmt. Bleiweiſs, Weiſsbleierz, Bleiglätte, Mennige werden unter Platinzusatz durch 30 ccm HCl und 2—3 g Zink, Bleizucker und Chlorblei durch 1 g reduziert. Bei reinen Präparaten wird der Bleischwamm direkt gewogen, sonst nach Lösen in HNO_3 als Sulfat. (Z. öffent. Ch. **6**. 227—35. 30/6. Harburg.) Woy.

J. T. Morton jr., *Das Titrieren von Quecksilber durch Natriumthiosulfat.* Scherer gab an, daſs sich salpetersaures Quecksilberoxydul, -oxyd und -chlorid direkt durch Titrieren mit Natriumthiosulfat bestimmen lasse. Fresenius gab die nämliche Direktive, erwähnte aber dabei das salpetersaure Quecksilberoxydul nicht. Vf. sucht nun die Bedingungen, unter denen der Prozeſs befriedigende Resultate giebt, zu ermitteln. Was zunächst das Quecksilberchlorid anlangt, so giebt Vf. folgende Vorschrift: Die quecksilberchloridhaltige Lsg. wird in einer Literflasche auf 100 ccm verd. u. auf 60° erwärmt. Alsdann führt man durch eine Bürette die $^1/_{20}$ Natriumthiosulfatnormallsg. zu, bis der Nd. sich bräunlich zu färben beginnt. Nun verd. man weiter mit k. W., befördert das Koagulieren des Präzipitats durch einige Asbestfasern und bringt das Ganze rasch auf ein Filter. Nach sorgfältigem Auswaschen,

verd. man das Filtrat auf ein bestimmtes Volum, fügt 3 g Kaliumjodid zu u. titriert das überschüssige Thiosulfat mit Jod und Stärkelsg. Der Prozefs soll in 15 Min. beendigt sein, ein Beifügen von Salzsäure ist überflüssig und könnte eine Fehlerquelle bilden. — Mit dem salpetersauren Quecksilberoxydul gelangte Vf. nicht zu befriedigenden Ergebnissen. — Auch die nach derselben Methode angestellten Verss. mit salpetersaurem Quecksilberoxyd führten nicht zu ermutigenden Resultaten, indem stets zu viel Quecksilber gefunden wurde. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **10**. 48—54.) HAZARD.

Eug. Bamberger, *Notiz über das Caro'sche Reagens.* Versetzt man eine neutrale Lsg. des CARO'schen Reagenzes mit Silbernitrat oder mit Katalysatoren, wie MnO_2, Ag_2O, PbO_2 oder Platinschwamm, so entwickelt sich ozonhaltiger Sauerstoff. Diese Ozonbildung, die unter denselben Bedingungen eintritt, unter welchen Wasserstoffsuperoxyd reinen Sauerstoff frei werden läfst, ist gut mit der Annahme BACH's vereinbar, nach welcher das Reagenz Wasserstofftetroxyd, H_2O_4, enthält; es wäre denkbar, dafs sich letzteres mit SO_3 zu einer S. H_2SO_7 vereinigt, welche dann in $H_2SO_4 + O_2$ zerfällt. — Versetzt man die CARO'sche Lsg. mit einem Kupfersalz und dann mit Natron, so scheidet sich ein tiefbraunschwarzer Nd. aus; das hier offenbar vorliegende *Kupfersuperoxyd* zers. dann das Reagens ebenfalls unter Gasentw. — Eine dem CARO'schen Reagens ganz gleich wirkende Fl. erhält man durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf *K-Percarbonat*; die so gewonnene Lsg. oxydierte Anilin zu Nitrosobenzol, sowie Benz- und Acetaldehyd zu den entsprechenden Hydroxamsäuren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1959—61. 9/7. [25/6.] Analyt.-chem. Lab. d. Eidgenöss. Polytechnikums. Zürich.) STELZNER.

P. N. Raikow, *Beitrag zur Aufklärung der Halphen'schen Farbreaktion zur Identifizierung des Cottonöles.* Eine Farbenrk., deren Chemismus nicht genau bekannt ist, hat als Resultat blofser Empirie einen gewissen Grad der Wahrscheinlichkeit, ohne jedoch zur völligen Sicherheit ansteigen zu können. Bei der Wichtigkeit der BECCHI'schen und HALPHEN'schen Rk. für den Nachweis von Cottonöl ist die Aufklärung ihres Chemismus sehr wünschenswert. Nach den vom Vf. und TSCHERWENIWANOW (Chem.-Ztg. **23**. 1025; C. **1900**. I. 228) mitgeteilten Beobachtungen schien es, als läge bei den Rkk. dieselbe Substanz, eine ungesättigte S., zu Grunde. Neue Verss. haben jedoch gezeigt, dafs diese Annahme irrig war.

Nach Oxydation des Cottonöls mit fast dem gleichen Gewicht $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. hinterbleibt ein anscheinend unverändertes Öl, das die Becchireaktion in gleicher Stärke giebt, die Halphenreaktion aber gar nicht mehr. Hieraus folgt, dafs die Becchirk. nicht durch ein Aldehyd bedingt sein kann, und ein neuer Beweis gegen die Behauptung WILSON's, dafs das Cottonöl durch Oxydation mit Luftsauerstoff inaktiv gegen BECCHI's Reagens gemacht werden könne. Trotzdem die aktive Substanz gewifs nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, ist sie nicht einer der am leichtesten oxydierbaren Bestandteile des Cottonöls. Sie dürfte nicht ungesättigter sein als Olein- und Linolsäure, vielleicht eine ungesättigte Fettsäure mit Seitenketten sein, vergl. FAHRION, Chem.-Ztg. **17**. 522.

Aufklärung über das Wesen der die Halphenrk. verursachenden Substanz bringt das Verhalten derselben gegen Licht. Wird Cottonöl mit Amylalkohol und 1% Schwefel enthaltenden CS_2 dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, so tritt die Rotfärbung ein, um bei fortgesetzter Belichtung nach mehreren Tagen zu verschwinden und nunmehr auch beim Erwärmen nicht mehr einzutreten. Bei Belichtung des Cottonöls nur mit Schwefel oder CS_2 ohne Amylalkohol tritt keine Rotfärbung ein, aber auch bei nachträglichem Erwärmen mit Amylalhokol bleibt die Halphenrk. aus, während bei Belichtung des Cottonöls ohne Schwefelzusatz die Reaktionsfähigkeit

nicht gemindert wird. Bemerkenswert ist, daſs die Halphenrk. immer mit B. von H_2S verbunden ist.

Es scheint, daſs die in der Halphenrk. aktiv auftretende Substanz eine noch nicht isolierte ungesättigte S. ist, welche unter dem Einfluſs des Lichtes oder bei Erwärmung Schwefel addiert und sich mit Amylalkohol rot färbt, bei weiterer Belichtung, nicht aber bei Lichtabschluſs, dann weiter zerlegt wird und die Rk. nicht mehr von neuem geben kann. Nach BAUMANN und FROMM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 890; C. **95**. I. 1165) reagieren viele ungesättigte Verbb. mit der Gruppe —CH=CH— sehr leicht mit Schwefel, ebenso nach BARBAGLIA (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 1881; C. **91**. I. 789) Aldehyde, während GATTERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2869; C. **96**. I. 102) nachgewiesen hat, daſs die Gruppe —CS— zu den Chromophoren gehört. Ganz ähnlich dürfte sich die HALPHEN'sche Rk. abspielen. (Chem.-Ztg. **24**. 562—63 und 583—85. 4/7. u. 11/7. Chem. Lab. d. Hochschule zu Sofia.) WOY.

William Cormack, *Die Bestimmung des Furfurals.* Der vom Vf. vorgeschlagene Prozeſs gründet sich auf die Oxydation des Furfurals zu Brenzschleimsäure durch eine ammoniakalische Silberoxydlsg., entsprechend der Gleichung:

$$C_5H_4O_2 + Ag_2O = C_5H_4O_3 + 2Ag.$$

Die Rk. findet quantitativ statt, wenn die Lsgg. erwärmt werden. Ein bekanntes Vol. $^1/_{10}$ n. Silberoxydlsg., ein kleiner Überschuſs gegen die zur Oxydation des Furfurals nötige Menge, wird zur Furfurallsg. zugefügt, das reduzierte Silber durch Asbest abfiltriert und das im Filtrat noch vorhandene Silber mit $^1/_{10}$ n. Ammoniumsulfocyanatlsg. bestimmt. Die Methode ist anwendbar für Furfurallsgg., wie sie durch Destillation gewisser Körper mit Salzsäure entstehen. Das Furfural wird aus der Lsg. nach der Neutralisation mit Alkalicarbonat und darauffolgendem schwachen Ansäuern mit Oxalsäure mit Dampf übergetrieben. (Proceedings Chem. Soc. **16**. 156. 29/6.) POSNER.

F. Stolle, *Untersuchungen über Karamel. III. Zur quantitativen Bestimmung des Karamels.* Bei der in einer früheren Mitteilung (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **49**. 839; C. **99**. II. 1099) beschriebenen quantitativen Bestimmung des Karamelans mittels des Spektroskops ist stets unter den angegebenen Bedingungen zu arbeiten, besonders ist auf die vorgeschriebene Länge (22 mm) des Absorptionskästchens zu achten; mit zunehmender Schichtlänge schreitet auch die Absorption mit gewisser Regelmäſsigkeit weiter auf die D-Linie zu. Das Spektrum ändert sich auch, wenn kein Karamelan von der Zus. $C_{12}H_{18}O_9$ vorliegt. Bei gleicher Konzentration (1%) löschte gewöhnliche Zuckerkaramelanlsg. das Spektrum um einen Skalenteil früher aus. Von Eisensalzen kann Karamelanlsg. durch Behandlung mit Ammoniakgas und Ausfällen des Eisens mit getrocknetem H_2S getrennt werden. Das Spektrum wird dadurch nicht geändert. Vf. teilt schlieſslich noch die durch Abb. veranschaulichten Spektren von Karamelanderivaten mit. Gleiche Mengen von Tetracetyl-, bezw. Monobenzoylkaramelan ergaben in 25 ccm Eisessig gelöst für das erste eine bei der E-Linie beginnende, für das zweite eine bei der F-Linie sichtbar werdende Absorption. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1900**. 611—13. Tölö Sockerbruks Aktie bolag. Finnland.) MACH.

G. Halphen, *Beitrag zur Analyse der zuckerhaltigen Stoffe.* RACZKOWSKI (Mon. scient. [4] **10**. 19; C. **96**. I. 393) hat ein Verf. angegeben, um das Verhältnis der Saccharose, Glucose und des Invertzuckers, die in einem Gemische vorhanden sind, aufserdem das Reduktionsvermögen, die Ablenkung vor und nach dem Invertieren zu ermitteln. Das empfohlene Verf. hat aber noch manche Nachteile, die Fehlerquellen in sich schlieſsen; namentlich erhält man nach der Ausfällung des Dextrins mittels A. u. Lösen des Nd. in W. gefärbte Lsgg., welche die Bestimmung

des Dextrins durch Polarimetrie unmöglich machen. Tierkohle u. Bleiacetat lassen sich zur Entfärbung nicht verwenden. Da die Färbung durch die Einw. des Alkalicarbonats, welches zur Entfernung des angewandten überschüssigen Bleiacetats hinzugefügt wird, hervorgerufen zu sein schien, hat Vf. sie durch vorsichtige Verwendung des Carbonats zu vermeiden gesucht, aber ebenfalls ohne Erfolg. Dagegen gelang es, den Mifsstand durch Verwendung von $CaCO_3$ an Stelle von K_2CO_3 zu beseitigen. Die zuckerhaltige Substanz wird zur Bestimmung ihres Dextringehaltes in W. gel. und mit einem Überschufs von $CaCO_3$, welches die freien SS. sättigt, versetzt. Nach 10 Minuten langer Behandlung damit fügt man zur Fl. so viel neutrales Bleiacetat hinzu, bis ein Nd. sich bildet, und von diesem Punkte ab noch 3—4 ccm des Acetats. Man füllt bis zur Marke des Kolbens (300 ccm) auf, läfst absetzen u. dekantiert die geklärte Fl. durch ein grofses Faltenfilter. Ein Teil des Filtrates dient direkt zur Bestimmung der reduzierenden Zuckerarten, ein anderer zur Polarisation; ein dritter wird invertiert und ein vierter wird in einer Schale auf dem Wasserbade eingedampft, bis sein Volum 5 ccm beträgt, worauf man den Rückstand durch Bewegen über ganz kleiner Flamme völlig eintrocknet, ca. 0,5 ccm reine Salzsäure und dann A. hinzufügt. Die alkoh. Lsg. wird dekantiert u. damit weiter nach der Vorschrift von Raczkowski verfahren. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 12—14. 1/7. [1/6.] Lab. f. d. Handels- u. Industrieminist. von Prof. Riche.) Proskauer.

John A. Hummel, *Eine Prüfung von Brown und Taylor's offizieller Methode der Erkennung von Butter.* Läfst man *Butter* schmelzen u. kühlt sie darauf wieder sehr rasch ab, so erzielt man, sofern man es mit verfälschter Butter zu thun hat, eine teilweise krystallinische Abscheidung des Fettes, die sich u. Mk. mit polarisiertem Licht an der bunten, gesprenkelten, resp. gemaserten Beschaffenheit des Bildes erkennen läfst. Dieses Verf. von Brown und Taylor hat Vf. benutzt und sehr brauchbar gefunden. Er giebt als Beleg drei mikrophotographische Abbildungen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 327—29. Juni. [7/3.] Minnesota.) Ruff.

J. H. Long, *Über die Beziehung des Reduktionsvermögens von normalem Harn zu der Menge gewisser gegenwärtiger stickstoffhaltiger Verbindungen.* Zur Bestimmung des Reduktionsvermögens sehr schwacher zuckerhaltiger Lsgg. und des Harns eignen sich am besten die ammoniakalischen Kupferlsgg., welche nach Pavy u. a. neben $CuSO_4$, fixem Alkali und Weinsäure oder Glycerin noch so viel Ammoniak enthalten, dafs das bei der Reduktion gebildete Oxydul in Lsg. gehalten wird. Die Verschiedenheit in der oxydierenden Wirkung dieser Lsgg. wird nach Vf. hauptsächlich durch den verschiedenen Gehalt an Ammoniak und fixen Alkalien verursacht — der Art, dafs mit zunehmendem Ammoniakgehalt das Reduktionsvermögen abnimmt, während mit zunehmendem Alkali dasselbe zunimmt (bis zu 25%). Danach ist die Behauptung Allen's, dafs selbst eine beträchtliche Änderung im Alkali- und NH_3-Gehalt der Pavy-Lsgg. deren oxydierenden Wert nicht wesentlich beeinflufst, nicht richtig. — Wechselnder Gehalt an Weinsäure oder Glycerin ist gleichfalls von Einfluſs, aber nicht in so hohem Mafse.

Vf. benutzte für seine Unters. die folgende Lsg., von der 1 ccm je 1 mg Zucker in 0,2%iger Lsg. entspricht:

Kupfersulfat, kryst. . . .	8,166 g	Glycerin	25,0 ccm
Natriumhydroxyd	15,000 „	Ammoniak (Sp. G. 0,9) . .	350,0 „

mit Wasser aufgefüllt zu 1000,0 ccm.

Der Wert dieser Lsg. in CuO ist = 2,6042 g pro Liter, u. zwar reduziert 1 Mol. Zucker 5,88 Mol. CuO. Zum Gebrauch wird die Lsg. mit demselben Vol. W. verd. und in einer Flasche gekocht, bedeckt von einer 3—4 mm dicken Paraffinschicht.

Die Zuckerlsg. läßt man mit Hilfe einer geeigneten Bürette langsam unter das Paraffin fließen.

Eine solche Lsg. oxydiert auch *Kreatinin* so gleichmäßig wie Zucker, und Vf. fand, daß 92 mg Kreatinin 50 ccm obiger Cu-Lsg. entsprechen, daß also auf 1 Mol. Kreatinin 2 Mol. CuO oder 1 Atom O verbraucht werden. Demnach ist die für die Oxydation des Kreatinins gewöhnlich angenommene Gleichung:

$$\underset{\text{Kreatinin}}{C_4H_9N_3O} + O_2 = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2O_4H_2} + \underset{\text{Methylguanidin}}{C_3N_3H_7}$$

hier nicht zutreffend u. ließe sich vielleicht besser durch eine der Oxydation vorausgehende Hydrolyse in NH_3 und Methylhydantoin und schrittweise Oxydation des letzteren erklären.

Auch die *Harnsäure* wird glatt unter Aufnahme von $1^1/_2$ Atomen O oxydiert, und auch hier kann die übliche Erklärung ihres Verhaltens bei der Oxydation, bei der nur 1 Atom O verbraucht würde, nicht zum Ziele führen und wird vielleicht besser durch eine B. von Alloxan u. Parabansäure gedeutet nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Harnsäure}}{2C_5H_4N_4O_3} + 3O + 2H_2O = \underset{\text{Harnstoff}}{2CON_2H_4} + \underset{\text{Alloxan}}{C_4H_2N_2O_4} + \underset{\text{Parabansäure}}{C_3H_2N_2O_3}.$$

Die Bestimmung des in den untersuchten Harnen enthaltenen Kreatinins geschah nach SALKOWSKI als Chlorzinkdoppelsalz, diejenige der Harnsäure durch Fällen mit Ammoniumchlorid und Titration mit Permanganat und Schwefelsäure, diejenige des *Harnstoffs* einerseits durch Titration mit Merkurinitrat, andererseits durch Oxydation mit Hypobromit, diejenige des *Ammoniaks* nach SCHLÖSING durch Stehenlassen des Harns mit Kalk während drei Tagen neben n. H_2SO_4 und Titration der letzteren — ein Verf., bei welchem 90% des wirklich vorhandenen NH_3 gefunden werden.

An 24 verschiedenen Harnen hat Vf. diese Bestimmungen ausgeführt und die Resultate in einer Tabelle zusammengestellt. Danach ergiebt sich: Das in normalen Tagesharnen (durchschnittlich 1167 ccm) mit Hilfe obiger Lsg. ermittelte Reduktionsvermögen entspricht durchschnittlich 3,31 g Traubenzucker pro Tag, von denen aber 1,54 g oder 46,6% auf Rechnung von Kreatinin und Harnsäure zu setzen sind, so daß im Maximum 1,77 g Zucker wirklich vorhanden sein können. Das mittlere Verhältnis von Harnstoff zu Harnsäure fand Vf. zu 37 : 1, die mittlere Harnstoffmenge zu 29,75 g pro Tag. Der Ammoniakgehalt eines Tagesharns schwankte zwischen 364 und 908 mg und betrug durchschnittlich 703 mg. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 309—27. Juni. [24/4.] Chicago. Univ.) RUFF.

Richard Kissling, *Zur Prüfung des Tafelleimes.* LEVITES hat in einer Studie über „die praktisch wichtigsten Klebe- u. Verdickungsmittel" als geeignete Methode zur Wertbestimmung der Gelatine die Bestimmung von F. und E. hingestellt. Vf. hat sich schon seit einiger Zeit mit derartigen Verss. beschäftigt und ein Prüfungsverf. der Gallertfestigkeit des Leimes ausgearbeitet. Er benützt denselben App., welchen er zur Bestimmung des F. von Cylinderölen in Vorschlag gebracht hat. Als F. der zu prüfenden, aus 1 Tl. Leim und 2 Tln. W. hergestellten Leimlsg. gilt derjenige Wärmegrad, bei dem die lotrechte Oberfläche der im Reagensglas von 20 mm Durchmesser eingebrachten, vorher auf 15° C. abgekühlten Lsg. sich zu neigen beginnt. Zur Feststellung der Temperatur wird eine Lsg. von 1 Tl. besten Lederleimes mit 1—$1^1/_2$ Tln. W. mit eingesetztem Thermometer in völlig gleicher Weise behandelt. Die Temperatur des Erwärmungsapp. wird auf 60° gehalten. (Chem.-Ztg. **24**. 567—68. 4/7.) WOY.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Organische Verbindungen, verschiedene. **Vereinigte Chininfabriken, Zimmer & Co.**, G. m. b. H., Frankfurt a. M.,-Sachsenhausen, *Verfahren zur Herstellung von Substitutionsprodukten des Chininkohlensäureamids.* Wie die gemäfs den Patentschriften 90848, 91370, 93698 und 105666 (vgl. **1900**. I. 319) darstellbaren Chininkohlensäurederivate zeichnen sich auch die Derivate des Chininkohlensäureamids dadurch aus, dafs sie kaum schmecken. Sie werden erhalten durch Einwirkung von Chinin, anderen Chinaalkaloiden auf substituierte Isocyanate oder auf substituierte Carbaminsäurechloride. So entsteht z. B. *Chininkohlensäureanilid* (*Phenylcarbaminsäurechininäther*) gemäfs der Gleichung:

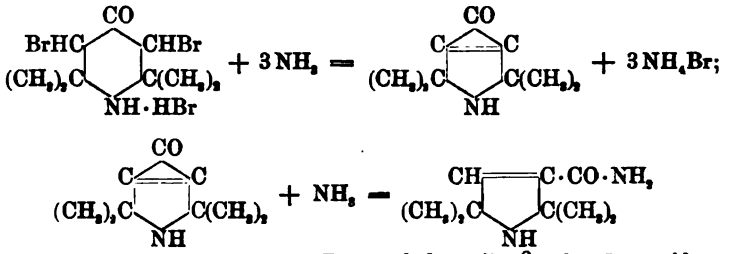
$$C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_6H_5NCO = CO<\begin{matrix}OC_{20}H_{23}N_2O\\NHC_6H_5\end{matrix}$$

Das *Chininkohlensäurephenetidid* wird aus dem Carbaminsäurechlorid gemäfs der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OC_2H_5\\NH\cdot CO\cdot Cl\end{matrix} + 2\,C_{20}H_{24}N_2O_2 = CO<\begin{matrix}NH\cdot C_6H_4OC_2H_5\\OC_{20}H_{23}N_2O\end{matrix} + C_{20}H_{23}N_2O_2\cdot HCl.$$

Wie Chinin reagieren auch die anderen Chinaalkaloide, so liefert z. B. das Cinchonidin *Cinchonidinkohlensäurephenetidid* der Formel $C_{19}H_{21}N_2\cdot O\cdot CO\cdot NHC_6H_4\cdot OC_2H_5$. Die neuen Substanzen, sowie ihre Salze sollen in der Medizin verwendet werden. (Patentbl. **21**. 627. DRP. 109259. 28/2. 99.)

Hermann Pauly, M.-Gladbach, *Verf., zur Darstellung von n-Alkylderivaten des α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamids.* Durch Behandlung von Triacetonamin mit Brom in stark bromwasserstoffsaurer Lsg. erhält man das Bromhydrat des *Dibromtriacetonamins.* Die hieraus mit Ammoniak entstehende Base, $C_9H_{16}N_2O$. das sogenannte *Iminotriacetonamin* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 668) ist das Amid einer Pyrrolincarbonsäure:

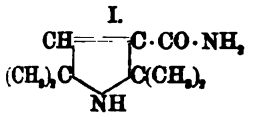


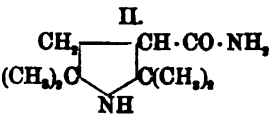
α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamid.

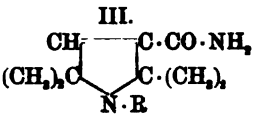
Dieses Pyrrolinderivat giebt nun mit Halogenalkylen n-Alkylderivate, z. B. mit Jodmethyl *n-Methyl-α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamid:* Die neue Base ist ll. in Ä., Aceton, A. Bzl. und W.. Aus Lsg. krystallisiert, bildet sie rauenförmige Tafeln und Schuppen, F. 104°. Die nach diesem Verf. erhältlichen n-Alkylderivate sollen zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden, da sie befähigt sind, mit der Harnsäure ll. Salze zu geben. (Patentbl. **21**. 662. DRP. 109345. 21/1. 99.)

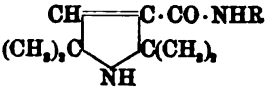
Hermann Pauly, in M.-Gladbach, *Verf. zur Darstellung von α-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäureamiden und deren n-Alkylderivaten.* Das früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 672) als *Iminotriacetonamin* bezeichnete Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf Dibromtriacetonamin, das *α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamid* (I), wird durch reduzierende Agenzien, wie z. B. Natriumamalgam, in ein Dihydroderivat, das *α-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäureamid* (II), übergeführt.

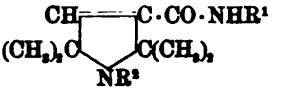
In gleicher Weise werden aus den Alkylderivaten die entsprechenden Pyrrolidinderivate erhalten. Es kommen folgende Alkylderiyate zur Verwendung:

I. 

II. 

III. 

IV. 

V. 

1. die n-Alkylderivate des α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamids (III.) des Patents 109345 (vgl. vorstehend);

2. die α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäurealkylamide (IV.) des Patents 109347 (vgl. nachstehend);

3. die n-Alkylderivate der α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäurealkylamide (V.) des Patents 109348 (vgl. nachstehend).

Die so darstellbaren neuen Basen besitzen in noch höherem Maße als ihre Ausgangskörper die Eigenschaft, mit Harnsäure ll. Salze zu liefern, und bilden daher eine wertvolle Bereicherung des Arzneischatzes. Das Verf. erläutert das folgende *Beispiel:* In die durch Mineralsäure neutralisierte wss. Lsg. von 1 Tl. α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamid werden allmählich 30 Tle. $2^1/_2$%ig. Natriumamalgam unter Kühlung eingetragen. Nachdem alles Amalgam verbraucht ist, wird das α-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäureamid durch Alkalien zur Abscheidung gebracht. Die neue Base krystallisiert aus Toluol in farblosen, feinen Prismen, die bei F. 116° sintern; F. 121°. Die so gereinigte Base hält noch immer hartnäckig Spuren von W. zurück; wird sie mehrmals im Vakuum destilliert, wobei sie bei einem Druck von 13 mm bei 157—159,5° konstant siedet, so wird das anhaftende W. entfernt und der F. auf 129—130° erhöht. Für die technische Darst. des neuen Prod. ist es nicht notwendig, das α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamid als solches zu isolieren, sondern es kann direkt die gemäfs Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 672 erhaltene ammoniakalische Lsg. nach dem Neutralisieren mit Mineralsäuren der Reduktion unterworfen werden. Reduziert man gemäfs vorstehendem Beispiel an Stelle des α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamids das *n-Methyl-α-tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamid* (Patent 109345), so erhält man in gleicher Weise das aus Aceton in Prismen vom F. 141° krystallisierende *N-Methyl-α-tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäureamid*, während bei der Reduktion des *α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäuremethylamids* (Patent 109347) das sehr hygroskopische *α-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäuremethylamid* vom F. 50° sich bildet. Wird endlich das *N-Methyl-α-tetramethylpyrrolin-β-carbonsäuremethylamid*, das sich durch fernere Alkylierung des *α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäuremethylamids* bildet, der Reduktion unterworfen, so entsteht das *N-Methyl-α-tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäuremethylamid*, das aus Ligroin in kurzen glänzenden Prismen vom F. 100° krystallisiert. An Stelle der Methylderivate können mit gleichem Erfolge die höheren Homologen hergestellt werden. (Patentbl. **21**. 663. DRP. 109346. 21/1. 99.)

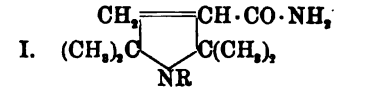
Hermann Pauly, M.-Gladbach, *Verfahren zur Darstellung von α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäurealkylamiden.* Dibromtriacetonamin, bezw. seine Salze reagieren mit primären aliphatischen Aminen analog wie mit Ammoniak.

Die so entstehenden α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäurealkylamide sind isomer mit n-Alkylderivaten des α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamids (Patent 109345, vgl. vorstehend); sie sollen zu pharmazeutischen Zwecken Verwendung finden, da sie befähigt sind, mit Harnsäure ll. Salze zu bilden. Die Patentschrift beschreibt die Darst. des *α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäuremethylamids*, ll. in W., A. und Ä., aus Bzl.-Petroläther in feinen Nädelchen, F. 66—67° unter vorgehendem Sintern. (Patentbl. **21**. 663. DRP. 109347. 21/1. 99.)

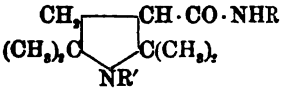
Hermann Pauly, M.-Gladbach, *Verfahren zur Darstellung von n-Alkylderivaten der α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäurealkylamide.* Die gemäfs Patent 109347 (vgl. vorstehend) aus Dibromtriacetonamin und primären aliphatischen Aminen dargestellten α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäurealkylamide lassen sich durch Einw. von Halogenalkylen, bezw. anderen analogen Alkyleirungsmitteln in neue n-Alkylderivate überführen.

Das nach dem in der Patentschrift gegebene Beispiel aus α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäuremethylamid, Jodmethyl u. Methylalkohol dargestellte *n-Methyl-α-tetramethylpyrrolin-β-carbonsäuremethylamid* ist in den meisten Lösungsmitteln ll. Aus Ligroin krystall. es in langen, seidenglänzenden Nadeln, F. 108—109°. Das Jodhydrat der neuen Base bildet Nadeln, die ebenfalls in W. und A. ll. sind. Die nach vorstehend beschriebenem Verf. entstehenden N-Alkylderivate der α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäurealkylamide sollen zu pharmazeutischen Zwecken Verwendung finden, da sie befähigt sind, mit der Harnsäure ll. Salze zu bilden. (Patentbl. **21**. 663. DRP. 109348. 21/1. 99.)

Hermann Pauly, M.-Gladbach, *Verfahren von n-Alkylderivaten der α-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäureamide.* Analog wie α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamid läfst sich auch das daraus gemäfs Patent 109346 (vgl. vorstehend) dargestellte Pyrrolidinderivat durch Einw. von Jodalkylen in n-Alkylderivate überführen. Die Prod. (I.) sind identisch mit den durch Reduktion der n-Alkylderivate des α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamids des Pat. 109345 erhältlichen n-Alkyl-α-tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäureamiden. In gleicher Weise können die Alkylamide (II.) aus den entsprechenden am Pyrrolidinstickstoff nicht substituierten Basen



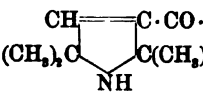
I.



II.

durch Alkylierung erhalten werden. Das nach dem in der Patentschrift gegebene Beispiel aus α-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäureamid, Jodmethyl und Methylalkohol und durch Versetzen des zunächst gebildeten wohlkrystallisierten Jodmethylats mit Alkali erhaltene *Methyl-α-tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäureamid* krystallisiert aus Aceton in Prismen, F. 141°. Verwendet man an Stelle des α-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäureamids das entsprechende Carbonsäuremethylamid, so erhält man eine Base, die in kurzen glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 100° krystallisiert. Die so darstellbaren neuen Basen besitzen in noch höherem Mafse als ihre Ausgangskörper die Eigenschaft, mit Harnsäure ll. Salze zu liefern, und bilden daher eine wertvolle Bereicherung des Arzneischatzes. (Patentbl. **21**. 664. DRP. 109349. 6/5. 99.)

Hermann Pauly, M. Gladbach, *Verfahren zur Darstellung von Dialkylamiden der α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäure.* Wie die primären aliphatischen Amine gemäfs Patent 109347 (vgl. vorstehend) treten auch die sekundären Amine der Fettreihe mit Dibromtriacetonamin, bezw. seinen Salzen in Reaktion. Bei Anwendung von Dimethylamin erhält man so *α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäuredimethylamid* (s. nebenstehende Formel), Nadeln F. 43—44°. Kp_{12}. 130°. Die Dialkylamide können am Stickstoff alkyliert werden; auch lassen sie sich durch Reduktion in Pyrrolidinderivate überführen. Die Dialkylamide der α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäure sollen zu pharmazeutischen Zwecken verwendet werden. (Patentbl. **21**. 664. DRP. 109350. 19/7. 99.)



Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. *Verfahren zur Darstellung von Indoxylsäureester und seinen Analogen aus den entsprechenden alphylierten Amidomalonsäureestern.* Die in Patent 95268 (vgl. **98**. I. 542) beschriebenen alphylierten Amidomalonsäureester gehen beim Erhitzen auf Temperaturen von 200—260° unter Alkoholabspaltung in die entsprechenden Indoxylsäureester über. So liefert der *Anilidomalonsäureester* gemäfs folgender Gleichung Indoxylsäureester:

Aus den Indoxylsäureestern sollen Indigofarbstoffe hergestellt werden. Die bisher schwierig oder gar nicht darstellbaren Homologen oder Analogen des Indigos sind sowohl in der Benzol- wie in der Naphtalinreihe nach der neuen Methode leicht erhältlich. Verwendet man an Stelle der Phenylverbindung *o- oder p-Toluidomalonsäureester*, so ist es vorteilhafter, die Temperatur etwa 10° niedriger zu halten. Der *o-Tolylindoxylsäureester* krystallisiert in farblosen Nadeln, F. 140°, die entsprechende Paraverbindung, F. 156°. Eine noch niedrigere Temperatur genügt, um den *m-Xylylindoxylsäureester*, F. 154°, zu erzeugen. Die *α- u. β-Naphtylamidomalonsäureester* spalten

schon bei ca. 200° glatt A. ab und gehen in *α- und β-Naphtalinindoxylsäureester* über; ersterer schmilzt bei 198° letzterer bei 156°. In analoger Weise gelangt man zu Oxy-, Alkoxy- und Halogenderivaten des Indoxylsäureesters. (Patentbl. **21**. 567. DRP. 109416. 25/8. 96.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung monomolekularer Säurederivate des Eugenols und Isoeugenols.* Wie bei dem Verf. des Patents 103581 liefern Eugenol und Isoeugenol auch bei Anwendung von organischen Basen, wie Pyridin, als Kondensationsmittel mit Essigsäureanhydrid in der Kälte monomolekulare Säurederivate. (Patentbl. **21**. 567. DRP. 109445. 3/6. 98.; Zus.-Pat. 103581. 1/6. 98.; C. **99**. II. 927.)

Franz Sachs, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus p-Nitrosoverbindungen sekundärer und tertiärer aromatischer Amine und Methylenverbindungen.* p-Nitrosoverbb. sekundärer und tertiärer aromatischer Amine geben mit Methylenverbb. von saurem Charakter Azomethinverbb. entsprechend folgender Gleichung:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N(CH_3)_2\\NO\end{matrix} + CH_2\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\CN\end{matrix} = H_2O + (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\CN\end{matrix}.$$

Daſs dem Kondensationsprod. diese Konstitution zukommt, ergiebt die Analyse und die Spaltung mit Mineralsäuren, bei der nämlich *Dimethyl-p-phenylendiamin* und *Benzoylcyanid* entsteht:

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\CN\end{matrix} + H_2O = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N(CH_3)_2\\NH_2\end{matrix} + C_6H_5\cdot CO\cdot CN.$$

Die Kondensation kann entweder durch Verschmelzen oder mit Hilfe alkal. Kondensationsmittel bewirkt werden.

Man erhält so Azomethinverbb. aus den verschiedensten Methylenverbb., z. B. aus Benzylcyanid, Malonitril, Cyanessigester, Acetessigester, Desoxybenzoin, Phloroglucin, Nitroäthan, Diamidodiphenylmethansulfon und dessen Tetramethylderivat, wie folgende Beispiele zeigen: 17,8 Tle. p-Nitrosodiäthylanilin und 11,7 Tle. Benzylcyanid, in A. gel., werden mit etwas Kalilauge versetzt; bei der Rk. erhitzt sich die M. zuweilen bis zum Sieden des A. Das Kondensationsprod. krystallisiert in prachtvollen, scharlachroten, goldschimmernden Nadeln, F. 111°; aus Eg. krystallisiert die Verb. in groſsen, granatähnlichen, grüngoldglänzenden Krystallen. Die gleiche Verb. entsteht auch, wenn man die beiden Komponenten ohne jeden Zusatz im Ölbade so lange erhitzt, bis die Wasserentwickelung aufgehört hat. Die entsprechende Dimethylverb. bildet orangebraune Nadeln vom F. 90°. 17,8 Tle. p-Nitrosodiäthylanilin und 16,2 Tle. p-Nitrobenzylcyanid werden in der Wärme in A. gel. und einige Tropfen Piperidin hinzugegeben; es findet darauf eine fast explosionsartige Rk. statt, der A. gerät in heftiges Sieden, die M. erstarrt scheinbar, beim Schütteln wird sie aber wieder dünner. Beim Erkalten hat sich das Kondensationsprodukt quantitativ abgeschieden, da es in k. A. fast unl. ist. Es bildet kleine, stahlblaue, glänzende Nadeln, die sich in Chlf., Essigsäure, h. A. etc. mit schön kirschroter, in der Verd. violettroter Farbe lösen. F. 152°. Die entsprechende Dimethylverb. ist dunkelbraun und schmilzt bei 170° zu einer dunklen, messingglänzenden Fl. — 15 Tle. p-Nitrosodimethylanilin und 6,6 Tle. Malonitril werden in ähnlicher Weise mittels Kali kondensiert; es bilden sich dabei dunkelviolette Krystalle vom F. 204°. — 3 Tle. p-Nitrosomonoäthylanilin (Äthyl-p-nitrosoanilin) und 2,26 Tle. Cyanessigester werden in wenig h. A. gel. und in der Wärme mit etwas 33 %ig. Kalilauge versetzt. Beim Erkalten scheiden sich dunkelkarmoisinrote Krystalle, F. 98—99°, ab. — 3 Tle. p-Nitrosodimethylanilin werden geschmolzen, das gleiche Volum A. zugegeben und dann mit 2,6 Tln. Acetessigester zum Sieden erhitzt; man entfernt dann die Flamme und fügt wenig starke Kalilauge zu, die Fl. wird braun, gerät wieder ins Sieden, bis die Rk. zu Ende ist. Nach einem Tage haben sich braune, blau reflektierende Krystalle vom F. ca. 60° abgeschieden. — 3 Tle. p-Nitrosodimethylanilin und 2,3 Tle. Diamidodiphenylmethansulfon werden in 200 Tln. A. in der Hitze gel., einige Zeit mit 2 ccm Natronlauge gekocht und dann mit W. gefällt. Der Nd. wird in Aceton gel., dies filtriert, nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt eine braune M. vom F. ca. 264°. — 1,2 Tle. Phloroglucin und 1,5 Tle. Nitrosodimethylanilin werden in 50 Tln. A. in der Wärme gel., dazu 4 Tle. 33 %ig. Kalilauge gegeben, kurze Zeit gekocht und in das dreifache Volum W. gegossen; schlieſslich giebt man die zur Neutralisation der angewendeten Kalilauge nötige Menge verd. Schwefel-

säure hinzu und saugt den entstandenen dunklen Nd. ab. Er löst sich in verd. Alkali mit dunkelorangeroter Farbe, in Eg. grün, konz. Schwefelsäure rötlich, auf Zusatz von W. grün werdend, während das nach den älteren Verf. durch Kondensation des Chlorhydrats in eisessigsaurer Lsg. erhaltene Prod. in Eg. lila, in konz. Schwefelsäure blau, auf Wasserzusatz violettrot werdend, l. war, und eine verd. Kalilauge nur ganz schwach violett färbte (vergl. NIETZKI, Chemie d. organ. Farbstoffe. 2. Aufl. 178.) Die Verbb. sollen als Arzneistoffe und Farbstoffe, sowie als Ausgangsmaterialien für die Darst. von solchen verwendet werden. (Patentbl. **21**. 567. DRP. 109486. 12/2. 99.)

Johann Walter, Genf, *Verfahren zur Darstellung von Amidocarbonsulfonsäuren.* Nitroalphylcarbonsäuren werden bei der Behandlung mit Alkalisulfiten besonders leicht in Amidocarbonsulfosäuren übergeführt. Giebt man zu einer konz. h. Lsg. des Salzes einer Nitrocarbonsäure festes oder flüssiges Natriumsulfit, so tritt eine heftige Rk. ein, deren Resultat die Reduktion der Nitrogruppe ist, unter gleichzeitigem Eintritt von einer oder zwei Sulfogruppen. Diese Einw. findet selbst in alkal. Lsg. statt, wenn z. B. die sodaalkalische Lsg. von m-nitrobenzoësaurem Natrium mit einer ebenfalls durch Soda alkal. gemachten Lsg. von Natriumsulfit versetzt und einige Zeit für sich und nachträglich mit einer Mineralsäure gekocht wird. Selbst wenn hierbei kein Sulfitüberschuſs genommen wurde, so daſs nicht etwa an eine erst nachträgliche Reduktionswirkung beim Kochen mit S. zu denken ist, erhält man Mono- und auch Disulfosäuren, von letzteren entstehen in ursprünglich alkal. Lsg. sogar mehr als in neutraler oder saurer. Die Patentschrift beschreibt die Darst. der *Amidobenzoësulfo-* u. *-disulfosäure* aus m-Nitrobenzoësäure u. *α-Amidophtalsulfosäure* aus *α-Nitrophtalsäure.* Die α-Amidophtalsulfosäure löst sich mit gelber Farbe u. starker grüner Fluoreszenz in W., sowie A., nicht in Bzl., sehr leicht in Soda und anderen Alkalien mit der nämlichen Farbe und Fluoreszenz wie in W.; sie läſst sich diazotieren und giebt mit β-Naphtol und ähnlichen Komponenten beizenziehende Farbstoffe. Statt des Zusatzes der schwefligsauren Salze in Lsg., können diese Rkk. auch so ausgeführt werden, daſs man in die h. alkal. Lsgg. der Nitrocarbonsäuren schweflige S. als Gas einleitet. (Patentbl. **21**. 568. DRP. 109487. 25/2. 99.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Nitrobenzylanilinsulfosäuren und ihren Homologen.* Durch Einw. von o- oder p-Nitrobenzylchlorid auf die Sulfosäuren des Anilins und seiner Homologen in Ggw. von fixen, kohlensauren oder essigsauren Alkalien oder Erdalkalien in wss. Lsg. entstehen die o-, bezw. Nitrobenzylanilinsulfosäuren, bezw. deren Homologe, welche, wie im Pat. 93589 (vgl. C. **97**. I. 1063) gezeigt ist, das Ausgangsmaterial bilden zur Darst. von o- und p-Nitrobenzaldehyd. Die nach dem in der Patentschrift gegebenen Beispiele aus o-Nitrobenzylchlorid und Sulfonsäure erhaltene *o-Nitrobenzylsulfanilsäure* ist besser l. in h. W. und nicht unzers. schmelzbar; ihre Alkalisalze sind in W. ll. mit schwach gelblicher Farbe. Wird an Stelle des o-Nitrobenzylchlorids p-Nitrobenzylchlorid verwendet, so erhält man die *p-Nitrobenzylsulfanilsäure*, welche alle Eigenschaften mit der vorgenannten Orthosäure teilt, jedoch in W. noch etwas schwerer l. ist als die erstere. Weiter kann man in obigen beiden Fällen die Sulfanilsäure ersetzen durch o-Anilinsulfosäure oder Metanilsäure; man bekommt dann die *o-* und *p-Nitrobenzylanilin-o-sulfosäure*, bezw. die *o-* und *p-Nitrometanilsäure*, welche sich in ihren Eigenschaften von den beiden ersten kaum unterscheiden. Endlich kann man in den bisher genannten Fällen die Sulfosäuren des Anilins ersetzen durch Sulfosäuren seiner Homologen, insbesondere durch folgende: 2-Toluidin-4-sulfosäure, 2-Toluidin-5-sulfosäure, 4-Toluidin-2-sulfosäure, 4-Toluidin-3-sulfosäure, 1-3-4-Xylidin-6-sulfosäure, 1-4-2-Xylidin-6-sulfosäure, 1-4-2-Xylidin-5-sulfosäure, Naphtionsäure. Man erhält so die homologen o- und p-Nitrobenzylanilinsulfosäuren, welche in ihren Eigenschaften mit der erstgenannten o- und p-Nitrobenzylsulfanilsäure sehr nahe übereinstimmen. Alle zeigen die bemerkenswerte Eigenschaft, daſs sie in neutraler oder alkal. Lsg. durch Kaliumpermanganat oder ebenso wirkende Oxydationsmittel zu Nitrobenzylidensulfosäure oxydiert werden, welche, wie gesagt, zur Darst. von Nitrobenzaldehyden dienen. (Patentbl. **21**. 664. DRP. 109608. 21/2. 97.)

Schluſs der Redaktion: den 23. Juli 1900.

Metchnikoff 389.
Meyer, S. 361.
Millington, J. P. 383.
Mitchell, F. H. 366.
Molinari, E. 386.
Morgan, J. L. R. 362.
Morgenroth, J. 390.
Munk, I. 390.
Murrill, P. 387.
Napper, S. S. 370.
Norton jr., J. T. 399.
Patein, G. 383.
Patterson, T. S. 370.
Peratoner, A. 384. 385.
Peschkes, M. 367.
Petermann, E. 379.
Raikow, P. N. 400.
Reichard, C. 398.
Rogers, A. 366.
Sarthou, J. 390.
Satie 377.
Schlotterbeck, J. O. 387.
Schönrock, O. 361.
Schroeter, G. 367.
Schwarz, P. 383.
Seidel, H. 393.
Smedley, I. 371.
Stassano, H. 389.
Stoffel, F. 379.
Stolle, F. 401.
Strasser 362.
Thiele, J. 373. 374 376.
Wade, J. 366.
White, A. H. 396.
Winter, E. 374. 376.
Zincke, T. 379. 383.

Patent-Anmeldungen.

Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

„Der neben der Klassenzahl angegebene Buchstabe bezeichnet die durch die neue Klasseneintheilung vom 1. Juni d. J. ab eingeführte Unterklasse, zu welcher die Anmeldung gehört."

Klasse: 30. Juli 1900.

6a. V. 3913. **Säuregemisch**, Verfahren zur Herstellung eines Milchsäure und flüchtige Säuren der Fettsäurereihe enthaltenden — und Verwendung dieses Säuregemisches bei dem durch die Anmeldung V. 3812 geschützten Verfahren; Zus. z. Anm. V. 3812. Verein der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland, Berlin. 2/6. 1900.

6b. S. 13050. **Kohlensäure**, Verfahren und Vorrichtung zum Entfernen der — aus Gährgefässen. Joh. Leonh. Seyboth, München. 13/11. 99.

12d. F. 12684. **Filtermasse**, Verfahren zur Herstellung einer — aus Kieselguhr. — Filter- und Brautechnische Maschinen-Fabrik Act.-Ges. vorm. L. A. Enzinger, Worms a. Rh. 14/2. 1900.

12o. S. 12641. **Toluol**, Darstellung von Sulfochloriden des —; Zus. z. Pat. 98090. Société Chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Lyon. 12/7. 99.

49f. C. 8508. **Schweissverfahren**, unter Benutzung von Reaktionswärme. Chemische Thermo-Industrie, G. m. b. H., Essen a. Ruhr. 7/9. 99.

53. f. A. 6927. **Stärke**, Verfahren zur Zerstörung der — im Kakao. Jacques Apt, Berlin. 29/1. 1900.

2. August 1900.

12i. B. 25127. **Sauerstoff**, Apparat zur Erzeugung von — oder anderen Gasen. Frederick Brown, Holborn, Grfsch. Middlesex, u Frederick Joseph Stedman, Surrey Lane, Battersea, Grfsch. Surrey. 13/7. 99.

12i. F. 12727. **Nitrite**, Verfahren zur Darstellung von —. Gebr. Flick, Opladen b. Köln. 10/3. 1900.

12o. F. 12364. **Harnstoffe**, Verfahren zur Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden — der Naphtalinreihe. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 10/11. 99.

12o. F. 12450. **Thioharnstoffe**, Verfahren zur Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden — der Naphtalinreihe; Zus. z. Anm. F. 12364 Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 5/12. 99.

22a. C. 8919. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung sekundärer — aus p-Nitro-p¹-amidodiphenylamin-o-m¹-disulfosäure. Leopold Casella & Co, Frankfurt a. M. 22/3. 1900.

22a. F. 11948. **Blaue Trisazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co, Elberfeld. 9/6. 99.

22a. G. 14339. **Trisazofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines grünen substantiven — aus Orthochloranilin. Joh. Rud. Geigy & Co., Basel. 26/3. 1900.

22b. A. 6871. **Farbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines schwarzen — für Baumwolle. Aktien-Gesellschaft f. Anilin-Fabrikation, Berlin. 28/12. 99.

22b. B. 26047. **Baumwollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 14/12. 99.

22b. B. 26588. **Farbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines blauen — aus α_1-α_2-Dinitronaphtalin. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 8/3. 1900.

22b. F. 12289. **Amidoexyanthrachinone**, Verfahren zur Darstellung von Bromverbindungen aus —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 13/10. 99.

22b. F. 12502. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Herstellung eines schwarzen — aus p-Amidokresol; Zus. z. Anm. F. 12168. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst am Main. 22/12. 1900.

22i. W. 15617. **Casein-Kitte**, Verfahren zur Herstellung von —. A. Wenck, Magdeburg. 18/10. 99.

26b. E. 6543. **Kraftgas**, Verfahren zur Herstellung eines aus Wasserstoff und Methan bestehenden Heiz- und —. Dr. Richard Escales, München. 28/7. 99.

26b. E. 6825 **Kraftgas**, Verfahren zur Herstellung eines aus Wasserstoff und Methan bestehenden Heiz- und —; Zus. z. Anm. E. 6543. Dr. Richard Escales, München. 1/2. 1900.

57b. A. 6541. **Photographische Bilder**, Verfahren zur Erzeugung — mittels Chromaten. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 13/7. 99.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, **Frankfurt a. M.**, Hamburg, **Leipzig**, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

Die **Fabrikate** der **Sanitäts-Porzellan-Manufaktur** **W. Haldenwanger**

Abdampfschalen, Schmelztiegel, Kasserollen, Mörser etc. etc. sind durch sämmtliche Handlungen chemisch-pharmaceutischer Apparate zu beziehen.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.

Anfang August erscheint:

Grundlinien der Anorganischen Chemie

von

Wilhelm Ostwald.

Mit 122 Textfiguren.

Etwa 800 Seiten. Gr. 8. In Leinen gebunden M. 15.—; in Halbfranz M. 17.—.

Der Verfasser hat sich bereits seit Jahrzehnten mit dem Gedanken beschäftigt, ein Lehrbuch wie das angezeigte zu verfassen.

Der Grundgedanke, der ihn bei der Ausarbeitung leitete, war der, die Anschauungen und Kenntnisse der wissenschaftlichen Chemie derart in den Unterrichtsgang hineinzuarbeiten, dass der Lernende mit den neuern Ansichten von vornherein vertraut gemacht wird.

Es war daher unabweislich, die Grundform umzugestalten, doch ist von den alten bewährten Formen soviel beibehalten als möglich war.

Ein Lehrbuch mit solchen reformatorischen Plänen wendet sich sowohl an die Lehrer wie die Schüler. Im Allgemeinen ist jedoch zunächst den Bedürfnissen der Schüler Rechnung getragen.

Caseïn

mehrere Qualitäten besonders preiswerth
D. Müller & Co., Hamburg.

Gesucht wird für Spanien zu event. sofortigen Eintritt ein auf dem Gesammtgebiete der **Mineralanalyse** durchaus bewandert, selbständig arbeitender **Chemiker.** Verlangt wird sicheres und rasches Arbeiten, und wird nur auf eine durchaus **tüchtige Kraft** reflektirt.

Herren mit Hüttenpraxis bevorzugt Stellung angenehm und dauernd.

Gefl. Offerten mit **Lebenslauf, Zeugnissabschriften, Referenzen und Photographie** zu richten an **Rud. Mosse, Berlin SW.** unter **J. A. 6047.**

Das deutsche Patent 94516 betreff. „Herstellung von kräftigen Sprengstoffen von Ammoniumperchlorat in Mischung mit brennbaren Stoffen, wie Nitronaphtalin, Holzkohle, Sägespähne, Zucker, Oele und Theer" ist zu verkaufen bezw. sind Licenzen zur Ausbeutung des Patentes zu vergeben. Gefl. Anfragen zu richten an **C. Kesseler, Patentbureau, Berlin NW. 7.**

Görlitz, Wilhelmsplatz 14

sind 2 Räume, eingerichtet für ein chemisches **Laboratorium** mit der vollständigen Einrichtung der **Schlesischen Glühlichtfabrik,** sofort zu vermiethen, ev. letztere billig zu verkaufen. — Näheres **Dunkel, Moys** 0/L., Bahnhofstr. 12.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 7. S. 409–464.

Chemisches Central-Blatt.

1900. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in **Leipzig**, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauer in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Harpfer in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. Herm. Thiele, Geschwindigkeit der Verbrennung in der kalorimetrischen Bombe 409. — John Sebelien, Über Entschwärzung der durch Schwefelwasserstoff angegriffenen Emailleschilder auf Reagenzienflaschen 409. — J. Houben, Zur Schmelzpunktbestimmung 409. — Adolf Jolles, Neuartige Filter etc. 409. — Peters und Rost, Neuer Rückflufskühler 410.

Allgemeine und physikalische Chemie. A. Grusinow, Veränderung in der Zusammensetzung von flüssiger Luft beim Verdampfen 410. — N. Hesehus, Dielektrizitätskonstanten und Oberflächenspannungen der Gemische von Äther mit Chloroform und Alkohol mit Wasser 410. — Cl. Immerwahr, Potentiale von Kupferelektroden etc. 410. — Ernst Cohen, Theorie der Umwandlungselemente dritter Art 411. — Julius Tafel, Elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen etc. 411. — F. Crotogino, Studium über Oxydationspotentiale 413. — Afanassiew, Einwirkung von Uran und Thorium enthaltenden Mineralien etc. 415. — W. A. Roth, Affinitätskonstanten einiger Säuren mit Kohlenstoffsiebenring 415. — S. Brussoff, Geschwindigkeit der Bildung der Olefine etc. 415. — Wladimir Sagrebin, Geschwindigkeitskonstanten der Bildung der einfachen Äther 415. — N. Menschutkin, Zur Frage über den Einfluss chemisch indifferenter Lösungsmittel etc. 415.

Anorganische Chemie. Paul Diergart, Etymologische Unterss. über diejenigen Namen der chemischen Elemente, welche ihren internationalen und nationalen Siegeln zu Grunde liegen, mit besonderer Berücksichtigung ihrer deutschen Benennungen 416. — E. Warburg, Bildung des Ozons 416. — A. Lange, Eigenschaften des verflüssigten Chlors 417. — Frhr. von Brackel, Umwandlung der untersalpetrigen Säure in Hydrazin 418. — A. Ladenburg und C. Krügel, Über das Krypton 418. — Henry Moissan und Alfred Stock, Über die beiden Borsiliciumverbb. SiB_3 und SiB_6 418. — Th. Schloesing, Löslichkeit von Tricalciumphosphat in den Bodenwässern 419. — A. Röhrig und J. Treumann, Verhalten von Magnesiasalzlösungen 419. — Richard Jos. Meyer und Richard Jacoby, Über die Doppelnitrate des vierwertigen Cers etc. 419. — W. Muthmann und E. Baur, Unters. des käuflichen Thoriumnitrats etc. 420. — P. Pfeiffer, Über Chromiake 421. — F. Mawrow, Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Kobaltsalze 422. — Henri Becquerel, Über die Strahlung des Urans 422. — F. Bodroux, Eine Reaktion auf nassem Wege, welche die direkte Darstellung des Quecksilberjodids und -jodürs in krystallinischem Zustand ermöglicht 422. — Ot. Sulc, Über das sogenannte elektrolytische Silbersuperoxyd 422. —

A. Ditte, Krystallisation des Goldes 423. — Lyman F. Kebler, Notizen über Goldnatriumchlorid 423.

Organische Chemie. Heinrich Biltz u. Erich Kedesdy, Nitrotrijodäthylen etc. 423. — C. F. Cross, E. J. Bevan u. Th. Heiberg, Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe 424. — Einar Biilmann, Einwirkung von Allylalkohol auf Kaliumplatochlorid 424. — L. Maquenne, Partielle Synthese des l-Erythrits 425. — P. Melikoff, Über die Haloidoxysäuren 425. — O. Doebner, Synthese der Sorbinsäure 426. — G. Wenzel, Einwirkung von Brom etc. auf Natriummethylenverbb. 426. — Julius Tafel und Max Stern, Reduktion von Succinimiden zu Pyrrolidonen 426. — Carl Neuberg, Über die Harnpentose, ein optisch inaktives, natürlich vorkommendes Kohlehydrat 428. — Emil Fischer u. Otto Ruff, Verwandlung der Gulonsäure in Xylose etc. 429. — A. Nastukoff, Über einige Oxycellulosen etc. 430. — R. von Walther und A. Stenz, Einwirkung von Chloressigsäure und Chloraceton auf Thiocarbanilide etc. 430. — Adolf Jolles, Über eine quantitative Reaktion bei den Ureïden etc. 431. — W. Autenrieth u. P. Rudolph, Die „Phosphorylierung" der aromatischen Aminbasen 431; Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf aromatische Amine 432. — Ernst Täuber u. Franz Walder, Direkte Nitrosierung eines primären aromatischen Amins 433. — Eug. Bamberger, Otto Schmidt und Herbert Levinstein, Die Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan 433. — P. Cazeneuve, Unterss. über das symmetrische Diphenylcarbazid etc. 435. — Th. Zincke, Einwirkung von salpetriger Säure auf Brom- und Chlorderivate von Phenolen 435. — Georg Cohn, Zur Kenntnis des Salols 437. — C. Graebe, Über die technische Dichlorphtalsäure 438. — C. Graebe u. S. Gourevitz, Über die 3,6-Dichlorphtalsäure 439. — C. Graebe, Über Esterbildung in der Phtalsäuregruppe 439. — Oskar Zahn, Zur Kenntnis der o-Amidosalicylsäure 440. — E. Erlenmeyer jun., Zur Kenntnis der α-Amidosäuren 441. — F. J. Moore, Über Abspaltung einer Sulfogruppe 442. — Ernst Erdmann u. Hugo Erdmann, Zur Kenntnis des Neroliöles 442. — Hugo Kauffmann, Isomeriezahlen beim Naphtalin 442. — Wilhelm Vaubel, Über die Abspaltung, bezw. den Ersatz der Sulfogruppen in Naphtalinderivaten durch nascierendes Chlor 443. — H. M. Gordin, Über die Alkaloide von Ceanothus americanus 444.

Analytische Chemie. Yvon, Glykosimeter 444. — Arthur P. van Gelder, Die Analyse von Salpetersäure und gemischter Säure 444. — H. Mennicke, Kritische Studien über die wichtigsten Reagenzien zum Nachweis der salpetrigen Säure im Wasser 444. — H. Pellet, Zur Bestimmung der Phosphorsäure 444. — Thos. S. Barrie, Neue Bestimmungsweise von Jodkalium 445. — H. Mennicke, Zur Analyse der Blei und Zinnerze etc. 445. — C. Kippenberger, Zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide 445. — Marion und Manget, Verbesserungen des Verfahrens Fleurent zur Bestimmung des Glutens im Mehl 445. — Em. Viard, Die Bestimmung des Extraktes in Weinen, welche durch Alkohol stumm gemacht sind 446. — A. Rau, Über neuere Verfälschungen des gemahlenen Pfeffers 446. — Georg Gregor, Zur Unters. des Paprika 446. — Ferdinand Blumenthal, Zur Methode der Hippursäurebestimmung 447. — Neumann Wender und Georg Gregor, Unters. und Beurteilung von Limonade-Essenzen 447. — O. Langkopf, Nachweis von Kirschsaft im Himbeersaft 448.

Technische Chemie. W. J. Dibdin und George Thudichum, Luftgehalt als Maßstab für die Reinheit von Abwässern 449. — Theodor Meyer, Tangentialkammersysteme für Schwefelsäurefabrikation 449. — Paul Imhoff, Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse 449. — M. Gary, Verhalten hydraulischer Bindemittel im Seewasser 450. — J. Rontschewsky, Elektrolytische Zinkgewinnung etc. 450. — Ludwig Mond, Das Mond'sche Nickelextraktionsverfahren 451. — Heinrich Seidel, Über kalkfreies Lignorosin 451. — Wilhelm Vaubel, Notiz zu dem DRP. 108838, betr. die Darstellung von Eosin etc. 451. — Adolf Busch, Über das Bleichen von Jute 451. — Adolf Fraenkel, Die Ursache der raschen Zerstörung eines Filztuches 451. — P. Poni, Zusammensetzung des rumänischen Petroleums 452. — Charles F. Mabery, Zusammensetzung von Petroleum 452. — Alfred H. White u. H. W. Hess, Zusammensetzung von einigen Kohlenteeren 454. — H. Bunte, Über Verbrennungsvorgänge bei Gasen 454.

Bibliographie 455. — **Patente** 457. — **Neue Patente** 462.

Namenregister.

Afanassiew 415.
Autenrieth, W. 431. 432.
Bamberger, E. 433.
Barrie, T. S. 445.
Baur, E. 420.
Becquerel, H. 422.
Bevan, E. J. 424.
Biilmann, E. 424.
Biltz, H. 423.
Blumenthal, F. 447.
Bodroux, F. 422.
Brackel, F. v. 418.
Brussoff, S. 415.
Bunte, H. 454.
Busch, A. 451.
Cazeneuve, P. 435.
Cohen, E. 411.
Cohn, G. 437.
Cross, C. F. 424.
Crotogino, F. 413.
Dibdin, W. J. 449.
Diergart, P. 416.
Ditte, A. 423.
Doebner, O. 426.
Erdmann, E. 442.
Erdmann, H. 442.
Erlenmeyer jun., E. 441.
Fischer, E. 429.
Fraenkel, A. 451.
Gary, M. 450.

Gelder, A. P. van 444.
Gordin, H. M. 444.
Gourevitz, S. 439.
Graebe, C. 438. 439.
Gregor, G. 446. 447.
Grusinow, A. 410.
Heiberg, T. 424.
Heschus, N. 410.
Hess, H. W. 454.
Hildebrand, O. 432.
Houben, J. 409.
Hudson, E. J. 452.
Imhoff, P. 449.
Immerwahr, C. 410.
Jacoby, R. 419.
Jolles, A. 409. 431.
Kauffmann, H. 442.
Kebler, L. F. 423.
Kedesdy, E. 423.
Kippenberger, C. 445.
Krügel, C. 418.
Ladenburg, A. 418.
Lange, A. 417.
Langkopf, O. 448.
Levinstein, H. 433.
Mabery, C. F. 452.
Manget 445.
Maquenne, L. 425.
Marion 445.
Mawrow, F. 422.
Melikoff, P. 425.
Mennicke, H. 444. 445.
Menschutkin, N. 415.
Meyer, R. J. 419.
Meyer, T. 449.
Moissan, H. 418.
Mond, L. 451.
Moore, F. J. 442.
Muthmann, W. 420.
Nastukoff, A. 430.
Neuberg, C. 428.
Pellet, H. 444.
Peters 410.
Pfeiffer, P. 421.
Poni, P. 452.
Quayle, W. O. 453.
Rau, A. 446.
Röhrig, A. 419.
Rontschewsky, J. 450.
Rost 410.
Roth, W. A. 415.
Rudolph, P. 431. 432.
Ruff, O. 429.
Sagrebin, W. 415.
Schloesing, T. 419.
Schmidt, O. 433.
Sebelien, J. 409.
Seidel, H. 451.
Stenz, A. 430.
Stern, M. 426.
Stock, A. 418.
Sulc, O. 422.
Tafel, J. 411. 426.
Takano, S. 453.
Täuber, E. 433.
Thiele, H. 409.
Thudichum, G. 449.
Treumann, J. 419.
Vaubel, W. 443. 451.
Viard, E. 446.
Walder, F. 433.
Walther, R. v. 430.
Warburg, E. 416.
Wender, N. 447.
Wenzel, G. 426.
White, A. H. 454.
Yvon 444.
Zahn, O. 440.
Zincke, T. 435.

Patent-Anmeldungen.

Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

„Der neben der Klassenzahl angegebene Buchstabe bezeichnet die durch die neue Klasseneinteilung vom 1. Juni d. J. ab eingeführte Unterklasse, zu welcher die Anmeldung gehört."

Klasse: 6. August 1900.

12e. B. 25116. **Gase**, Verfahren zum Reinigen von — von festen Verunreinigungen. Jan Budrewicz, Zaporozje, Kamienskoje, Russl. 11/7. 99.

12h. C. 8284. **Elektroden** für elektrolytische Zersetzungsapparate. Henry Carmichael, Boston, Mass., V. St. A. 27/5. 99.

12i. S. 12318. **Alkalichloridlösungen**, Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von —. Société Anonyme Suisse de l'Industrie Electro-Chimique „Volta", Genf, Schweiz. 20/3. 99.

12p. K. 19482. **Pyrroline**, Verfahren zur Darstellung von — aus Pyrrolen. Dr. Ludwig Knorr und Dr. Paul Rabe, Jena. 19/4. 1900.

12p. M. 17884. **Pyrrolidon**, Verfahren zur Darstellung von — und Pyrrolidin. Firma E. Merck, Darmstadt. 24/2. 1900.

22b. F. 11738. **Diamidodioxyanthrachinonsulfosäuren**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst am Main. 27/3. 99.

22b. F. 12017. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunen — der Akridinreihe. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 3/7. 99.

22b. F. 12099. **Phtaleinfarbstoffe**, Verfahren zur Herstellung von — aus Sulfosäureestern des Fluoresceins. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 31/7. 99.

22b. V. 3312 **Triphenylmethanfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 106721. The Vidal fixed aniline dyes Limited und Louis Haas, Paris. 31/8. 98.

22c. L. 13786. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung neuer — auf elektrischem Wege. Dr. Walter Löb, Bonn. 1/12. 99.

22d. D. 10492. **Schwefelfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines schwarzen —. Dahl & Comp., Barmen. 24/2. 1900.

22d. G. 14309. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung violettbrauner direktfärbender —. Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel, Schweiz. 15/3. 1900.

22d. V. 3594. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines direkten blauen —. Deutsche Vidal-Farbstoff-Aktien-Gesellschaft, Koblenz. 31/5. 99.

Klasse:

22d. V. 3596. **Baumwollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung schwarzer direktfärbender —. Deutsche Vidal-Farbstoff-Aktien-Gesellschaft, Koblenz. 5/6. 99.

22e. F. 12128. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — vermittels aromatischer Amidobenzylbasen. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 9/8. 99.

22e. F. 12533. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — vermittels aromatischer Amidobenzylbasen; Zus. z. Anm. F. 12128. Farbwerke vorm. Meister Lusius & Brüning, Höchst a. M. 9/8. 99.

22e. F. 12546. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — vermittels aromatischer Amidobenzylbasen. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 10/1. 1900.

78c. S. 13007 **Ammoniaksalpetersprengstoffe**, Verfahren zur Herstellung von —. Sprengstoff A.-G. Carbonit, Hamburg. 28/10. 99.

85a. E. 6772. **Trinkwasser**, Verfahren zur Prüfung von —. Dr. H. Erdmann, Halle a. S. 6/1. 1900.

9. August 1900.

8b. F. 12121. **Färbungen**, Verfahren zur Erzielung lichtechter blauer bis schwarzblauer — aus Monoazofarbstoffen und Kupfersalzen auf der Wollfaser. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 5/8. 99.

12e. B. 25145. **Gasgemische**, Verfahren zur Trennung von — durch Absorption unter erhöhtem Druck und Entgasung der Absorptionsflüssigkeit durch Temperaturerhöhung ohne Druckreduktion. Hermann Blau, München. 17/7. 99.

12e. M. 17569. **Mischung von Flüssigkeiten**, Vorrichtung zur ununterbrochenen — in bestimmten Verhältnis. Dr. Ferdinand C. Meyer, Hannover. 6/12. 99.

12i. K. 18204. **Elektrolyse von Alkalisalzlösungen**, Apparat zur — unter Benutzung einer Quecksilberkathode. William Thomson, Baron Kelvin of Largs, Glasgow. 5/6. 99.

12p. F. 11535. **Basen der Pyridinreihe**, Verfahren zur Darstellung chlorhaltiger Derivate von —; Zus. z. Pat. 109933. Chemische Fabrik von Heyden, A.-G., Radebeul b. Dresden. 25/1. 99.

Klasse:

12q. L. 14361. **Benzidinen**, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von — Dr Walther Löb, Bonn. 30/5. 1900.

22a. B. 19196. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung schwarzer primärer — aus α_1 α_4-Amidonaphtolsulfosäure; Zus. z. Pat. 71199. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 8/6. 96.

22a. F. 12254. **Azofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 108546. Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M. 27/9. 99.

22b. F. 12927. **Farbstoff**, Verfahren zur Darstellung von — aus Phtalsäurerhodaminen und aromatischen Basen. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 18/5. 1900.

22d. A. 6872. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines geschwefelten schwarzen —. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 28/12. 99.

22d. F. 12697. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines —; Zus. z. Anm. F. 12599. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 6/12. 99.

22d. K. 19431. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines schwarzen substantiven —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 4/4. 1900.

22e. G. 13634. **Indigo**, Verfahren zur Darstellung von reinem —. Joh. Rud. Geigy & Co., Basel. 17/7. 99.

45l. Sch. 15000. **Präparat**, Verfahren zur Darstellung eines trockenen, mit Wasser Kupferkarbonat-Ammoniumkarbonat liefernden —. L. Scheid, Berlin. 19/7. 99.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

Gesucht wird für Spanien zu event. sofortigen Eintritt ein auf dem Gesammtgebiete der **Mineralanalyse** durchaus bewandert, selbständig arbeitender **Chemiker.** Verlangt wird sicheres und rasches Arbeiten, und wird nur auf eine durchaus **tüchtige Kraft** reflektirt.

Herren mit Hüttenpraxis bevorzugt. Stellung angenehm und dauernd.

Gefl. Offerten mit **Lebenslauf, Zeugnissabschriften, Referenzen und Photographie** zu richten an **Rud. Mosse, Berlin SW.** unter **J. A. 6047.**

Das deutsche Patent 94516 betreff. „Herstellung von kräftigen Sprengstoffen von Ammoniumperchlorat in Mischung mit brennbaren Stoffen, wie Nitronaphtalin, Holzkohle, Sägespähne, Zucker, Oele und Theer" ist zu verkaufen bezw. sind Licenzen zur Ausbeutung des Patentes zu vergeben. Gefl. Anfragen zu richten an **C. Kesseler, Patentbureau, Berlin NW. 7.**

Eiöl verkäuflich. **D. Sandmann, Berlin SW. 13.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Preussische höhere Fachschule für Textil-Industrie, Krefeld.

(Färberei- und Appreturschule.)

In der **Färberei-** und **Appreturschule** wird Unterricht ertheilt in **allgemeiner Chemie, chemischer Technologie,** sowie in **Färberei, Bleicherei, Druckerei** und **Appretur.**

Beginn des **Wintersemesters am 24. September d. J.** Programm und nähere Auskunft durch den **Direktor Dr. H. Lange.**

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Lager-Cataloge: Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franko gesandt.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. **Nr. 7.** **15. August.**

Apparate.

Herm. Thiele, *Über die Geschwindigkeit der Verbrennung in der kalorimetrischen Bombe.* Da bei Benutzung einer kalorimetrischen Bombe die Gröfse des Wärmeaustausches, den das Kalorimeter während des Vers. erleidet, wesentlich von der Zeit abhängig ist, die zwischen Beobachtung der Anfangs- u. Endtemperatur verstreicht, so kann man nur dann völlig zutreffende Resultate erhalten, wenn diese Zeit keinen wesentlichen Schwankungen unterliegt. Durch seine Verss. weist Vf. nach, dafs der Temperaturausgleich im wesentlichen nach $2^1/_4$ Min. beendet ist, die Verbrennung also genügend rasch verläuft. Nur bei einem Kunstprod., einem Steinkohlenbrikett, war der Temperaturausgleich auch nach 3 Min. noch unvollkommen und wurde erst durch Erhöhung des Sauerstoffdruckes auf 18 Atm. genügend beschleunigt. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 607—9. 19/6. [24/4.] Dresden. Chem. Lab. d. Vf.) Woy.

John Sebelien, *Über Entschwärzung der durch Schwefelwasserstoff angegriffenen Emailleschilder auf Reagenzienflaschen.* Die Güte der weifsen Emailleschilder hat erheblich nachgelassen. An den jetzt allein noch käuflichen Reagenzienflaschen wird die Emaille durch H_2S geschwärzt, durch konz. HCl gel., wobei die schwarze Schrift abbröckelt. Vf. zieht daher radierte Schrift auf weifser Emaille vor. Durch H_2S geschwärzte Emaille kann durch $^1/_2$-stündiges Eintauchen in H_2O_2-Lsg. wieder wie neu hergestellt werden. (Chem.-Ztg. **24**. 538. 27/6. Chem. Lab. der landwirtschaftl. Hochschule zu Aas. Norwegen.) Woy.

J. Houben, *Zur Schmelzpunktbestimmung.* Vf. hat den Apparat von Roth (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 1971) dahin abgeändert (Fig. 21), dafs das zur Aufnahme des Thermometers bestimmte Rohr in den App. eingeschliffen ist und durch Bohrungen mit der Aufsenluft, wie dem Kolbeninneren in Verbindung steht, durch eine Drehung aber beiderseitig abgesperrt werden kann. Die Schwefelsäure hält sich daher im Kolben sehr lange Zeit. Der App. ist durch Kaehler und Martini-Berlin zu beziehen. (Chem.-Ztg. **24**. 538. 27/6.) Woy.

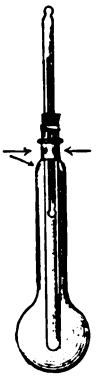


Fig. 21.

Fig. 22.

Adolf Jolles, *Neuartige Filter und deren Darstellung.* Ein feinmaschiges Gewebe, für welches als Material an erster Stelle Asbest, aber auch Wolle, Torf, Leinen, Baumwolle etc. in Betracht kommt, wird mit einem Brei von Kieselfluormetallen, z. B. Kieselfluormagnesium, in dünner Schicht gleichmäfsig bestrichen und das luft-

trocken gewordene Gewebe einer Temperatur von 200—500° ausgesetzt. Es entweicht Fluorsilicium, u. das zurückbleibende Fluorid bildet eine vorzüglich filtrierende, dünne, poröse Schicht. Ein Zusatz eines Erdalkali begünstigt die Rk. Die so erhaltenen Filterplatten können z. B. zu Hausfiltern zwecks Wasserreinigung verwendet werden. Eine derartige Konstruktion wird abgebildet. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 666—69. 3/7. Chemisch-mikroskopisches Lab. von Dr. M. und Dr. AD. JOLLES in Wien.) WOY.

Peters und **Rost**, *Neuer Rückflufskühler (nach Dr. Martin Singer).* Die Konstruktion des aus Glas gefertigten App. ist aus Fig. 22 ersichtlich. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 688—89. 10/7. Berlin.) WOY.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Grusinow, *Über die Veränderung in der Zusammensetzung von flüssiger Luft beim Verdampfen.* Vf. benutzt für seine Verss. cylindrische DEWAR'sche Röhren, die mit durchbohrtem Kautschukstopfen und geeignetem Röhrenaufsatz verschlossen waren. Zu jedem Vers. wurden 500 ccm flüssiger, dem LINDE'schen App. entnommener Luft benutzt. Die Verdampfungsprodd. wurden analysiert und im Zusammenhang damit der Gewichtsverlust der Röhre konstatiert. Hieraus läfst sich der Prozentgehalt an Sauerstoff in der zurückbleibenden flüssigen Luft bestimmen. Im Verdampfungsprod. sowohl als auch im Rückstand hängt die Veränderung des Gehaltes an Sauerstoff nicht von der Schnelligkeit der Verdampfung ab. Es werden zwei Kurven konstruiert. Die eine giebt die Veränderung des Prozentgehaltes an Sauerstoff im Verdampfungsprod. an. Hierbei wird das Gewicht der Luft u. der Prozentgehalt an Sauerstoff im Verdampfungsprod. als bekannt vorausgesetzt. Die zweite Kurve gestattet, den Prozentgehalt an Sauerstoff in jeder beliebigen flüssigen Luft zu jedem Zeitmoment zu bestimmen. Mit Hilfe des Gesagten läfst sich zeigen, dafs man aus dem LINDE'schen App. flüssige Luft erhält, wenn 40% derselben verdampft sind. Sie enthält 32,5% Sauerstoff. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. [Physik. Teil]. 107—14. 11/6. [März.] Moskau. Univ.-Lab.) LUTZ.

N. Hesehus, *Dielektrizitätskonstanten und Oberflächenspannungen der Gemische von Äther mit Chloroform u. Alkohol mit Wasser.* Der zwischen der Dielektrizitätskonstanten u. Oberflächenspannung konstatierte Zusammenhang (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. Pysik. Teil 126) wurde auch an den genannten Gemischen beobachtet. Die Unterss. von RODENBECK und diejenigen von A. GEORGIEWSKI (vorgenommen auf Veranlassung des Vf.'s) zeigen, dafs für mittlere Gemische von Ä. und Chlf. die Oberflächenspannung gröfser wird, als der Theorie entspricht; parallel hiermit geht auch eine Vergröfserung der Dielektrizitätskonstanten (C. PHILIP, Z. physik. Ch. **24**. 12—38; C. **92**. II. 825). Die gleiche Erscheinung kann an Gemischen von A. u. W. beobachtet werden. Das Maximum liegt hier bei ca. 50 Vol.-% A. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. [Physik. Teil]. 97—102. 11/6.) LUTZ.

Cl. Immerwahr, *Potentiale von Kupferelektroden in Lösungen analytisch wichtiger Kupferniederschläge.* Die Arbeit bezweckt, durch Ermittelung der Potentiale die *Kupferionenkonzentrationen* festzustellen, welche in mit den wichtigeren Cu-Ndd. gesättigten Lsgg. auftreten, um so einige Anhaltspunkte für die Löslichkeit dieser Verbb. zu gewinnen.

Als grundlegende Ionenkonzentration bestimmte Vf. die elektromotorische Kraft von Cu in Lsgg. von $CuSO_4$ von verschiedenen Konzentrationen in Verb. mit der Normalelektrode und fand in n. $CuSO_4$ das Potential zu 0,592 Volt, während LE BLANC hierfür 0,585 angiebt; ebenso wurde das Potential von $CuSO_4$ in $^1/_{10}$, $^1/_{100}$ u.

$^1/_{1000}$ molekularer Konzentration in einer Normallsg. von KNO_3 gemessen, wobei sich für das Potential KNO_3/KCl nur sehr geringfügige Differenzen ergaben. Die vorher sorgfältig dargestellten Ndd. wurden in einem Gemisch aus gleichen Teilen des Fällungsmittels mit 2n. KNO_3 suspendiert. Die Messungsresultate wurden nach der Formel $\pi - \pi_1 = \frac{RT}{2\varepsilon_0 \cdot 0{,}4343}(\log c^1 - \log c)$ berechnet, in welcher π und c das Potential und die Ionenkonzentration in n. $CuSO_4$, π^1 und c^1 das Potential und die Ionenkonzentration in der betreffenden Lsg. bedeuten, u. in einer Tabelle zusammengestellt. (Der App. bestand aus 3 Gläschen; im ersten befand sich obige mit dem Nd. vermischte Lsg., im zweiten war Fällungsmittel mit n. KNO_3, im dritten n. KCl.)

Besondere Schwierigkeiten machten die Potentialmessungen bei den Ammoniak- und Cyankomplexlsgg. infolge fortwährender Konzentrationsänderung. Durch Einbringen von Cu-Spiralen in dieselben und durch Paraffinieren liefs sich dieser Übelstand beseitigen. Die Messungen der Sulfidndd. wurden ebenfalls in mit Paraffin verschlossenen Gefäfsen ausgeführt; von denselben sind trotzdem nur die Anfangspotentiale zur Berechnung zu gebrauchen, da die elektrolytische Verkupferung der Platinelektroden rasch in Schwefelkupfer verwandelt wird.

Zum Schlufs bringt Vf. noch eine Reihe von Messungen an Cuprosalzlsgg., deren Resultate gleichfalls in einer Tabelle zusammengestellt sind, und die dazu dienen, die bisher unbekannten relativen Cuproionenkonzentrationen zu berechnen. (Z. anorgan. Ch. **24**. 269—78. Juli. [14/5.] Clausthal.) RUFF.

Ernst Cohen, *Theorie der Umwandlungselemente dritter Art. Erste Mitteilung.* Wenn man zwei Clarks gegen einander schaltet, von denen der eine mit dem Heptahydrat, der andere mit dem Hexahydrat des Zinksulfats gesättigt ist, so erfolgt bei einer Temperatur unterhalb des Umwandlungspunktes die Umwandlung des metastabilen Hexahydrats in das Heptahydrat unter Lieferung elektromotorischer Kraft. Der Temperaturkoeffizient dE/dT der elektromotorischen Kraft eines solchen Elementes ergiebt sich nach der Gleichung: $dE/dT = -q/P$, worin P die Umwandlungstemperatur u. q die Wärmetönung der Umwandlung des Hexahydrats in das Heptahydrat bedeutet. Dabei erfolgt die Umwandlung, indem der gesättigten Lsg. für jedes umgewandelte Molekül des Hexahydrats 1 Mol. W. entzogen wird. Zur Berechnung der Wärmetönung des Vorganges mufs die Löslichkeit beider Hydrate bekannt sein. Der Vf. bestimmte beide Löslichkeitskurven zwischen —5 und +39°. Es ergab sich mit Hilfe dieser Daten u. durch Extrapolation aus den Bestimmungen von THOMSEN für die Umwandlung der Wert —3609 Cal., während der Vf. experimentell —3752 Cal. fand. Es ergiebt sich daraus für das Umwandlungselement der Temperaturkoeffizient —0,52 Millivolt, während sich aus den Versuchen von JÄGER die Zahl —0,50 berechnet. (Z. physik. Ch. **34**. 179—86. 17/7. Amsterdam.) BODL.

Julius Tafel, *Über die elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung.* Das Gelingen der elektrolytischen Reduktion, welche der Vf. bereits beim Strychnin (LIEBIG's Ann. **301**. 285; C. **98**. II. 718) und anderen cyklischen Amiden, speziell der Puringruppe (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 68. 3194. 3206; C. **99**. I. 478; **1900**. I. 23. 24), mit Erfolg verwendet hat (vgl. auch S. 426), ist von einer Reihe von Umständen abhängig, auf welche im Folgenden hingewiesen sei. — Im allgemeinen ist die Reduktion schwer angreifbarer Substanzen nur mit Hilfe solcher Kathoden möglich, welche eine besonders hohe *„kathodische Überspannung"* (CASPARI, Z. physik. Ch. **30**. 89; C. **99**. II. 953) aufweisen; es sind deshalb nur Kathoden aus Quecksilber oder besser aus Blei verwendbar. Die Ggw. minimaler Mengen fremder Metalle in der Kathodenfl. oder als Nd. auf der Kathode vermag deshalb den Eintritt der Rk. zu hemmen, bezw. ganz zu verhindern; beson-

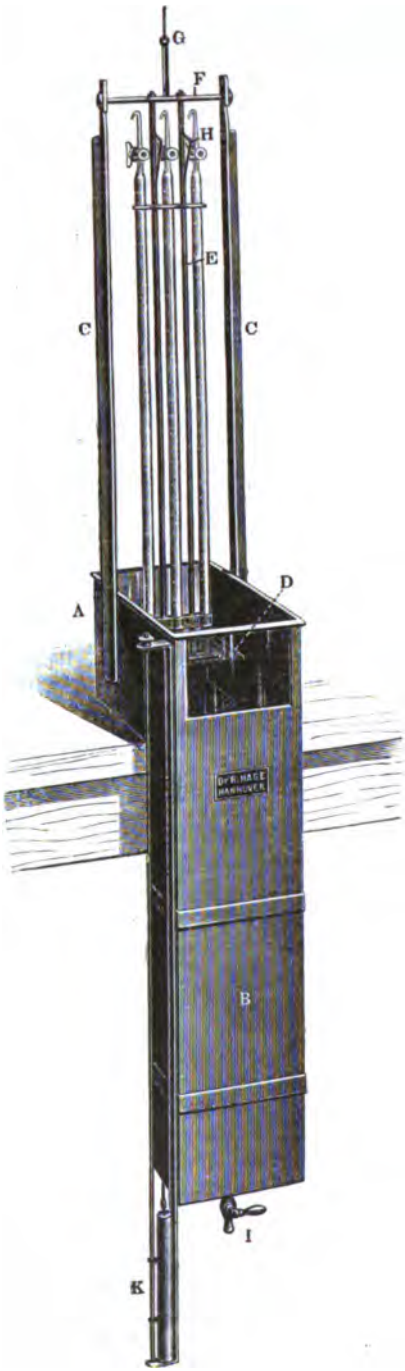


Fig. 23.

ders gefährlich ist hierbei das Pt, dann folgen Ag, Sn, Cu, Hg, Zn und Fe. — Die Geschwindigkeit des Reduktionsvorganges ist, speziell bei Bleikathoden, dann eine maximale, wenn die Kathoden vor dem Gebrauch oberflächlich oxydiert werden. — Der Zeitbedarf der Rk. bleibt in verschiedenen Apparaten dann annähernd der gleiche, wenn die Anfangskonzentration der Substanz, die Stromstärke pro Liter Kathodenfl. (die „*Stromkonzentration*") u. das Verhältnis zwischen dem Volum und der Kathodenflüssigkeit und der Oberfläche der Kathode gleich bleiben. Die Abkürzung der Reaktionsdauer, die, abgesehen von Gründen der allgemeinen Zeitersparnis, besonders zur Vermeidung von weiteren Veränderungen der Reaktionsprodd. anzustreben ist, wird bei gleicher Stromkonzentration um so erheblicher sein, je gröfser die Kathode im Vergleich zum Volum der Kathodenflüssigkeit ist, je kleiner also die Stromdichte gewählt wird. Der gleiche Effekt liefse sich auch durch Erhöhung der Reaktionstemperatur erreichen, doch verbietet sich letztere fast immer durch den Eintritt von Nebenrkk. Im allgemeinen ist man deshalb darauf angewiesen, bei möglichst niederer Temperatur zu arbeiten, bezw. Kathoden von grofser Oberfläche zu verwenden, die überdies eine direkte Kühlung zulassen. Am besten wird das Verhältnis von Kathodenoberfläche (in qcm): Kathodenraum (in ccm) = 1 : 1 oder 1 : 2 gewählt. Da die Stromausbeute annähernd proportional der Stromstärke ist, so wird man vorteilhaft letztere so hoch, als in dem gegebenen Falle angängig ist, wählen; will man die Reaktionstemperatur nicht über 15° hinausgehen lassen, wird man sich jedoch mit einer Stromkonzentration von 120 Amp. pro Liter Flüssigkeit begnügen müssen. — Die Konzentration der Schwefelsäure, welche fast immer von bedeutendem Einfluſs auf den Erfolg ist, werde so gering als möglich bemessen; wenn die Schwerlöslichkeit der Substanzen nicht eine konzentriertere Säure erfordert, verwende man eine etwa 50%ige Schwefelsäure. Auch im Anodenraum darf die S. nicht konzentrierter als etwa 70% sein;

als Anoden verwendete Vf. mit Bleisuperoxyd überzogene Bleielektroden. — Als Elektrodenmaterial nimmt man am besten möglichst reines Blei, das in Formen gegossen und autogen zusammengelötet wird.

Will man sich über den Eintritt, bezw. den Verlauf der gewünschten Reduktion ein klares Bild machen, so empfiehlt sich ein *Versuch im geschlossenen Apparat*, der etwa wie folgt ausgeführt wird: Als Kathodenraum dient eine poröse Thon- oder Porzellanzelle von 30 mm innerem Durchmesser u. 70—75 mm Höhe, die mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. Durch die mittlere Bohrung geht der zur Stromzuführung dienende Stiel der walzenförmigen Bleikathode; hierbei ist darauf zu achten, daſs die Kathode mit ihrer unteren Fläche fest auf dem Boden der Zelle aufsteht, und daſs sie genau axial in der Zelle sitzt. Durch die zweite Bohrung geht ein möglichst kleinkugeliges Thermometer, durch die dritte das Gasableitungsrohr, welches in seinem oberen Teil zu einer kleinen Kugel aufgeblasen ist, damit etwa verspritzte Kathodenfl. zurückflieſsen kann. Die poröse Zelle ist in einer Entfernung von etwa 5 mm mit einer 60 mm hohen hohlcylindrischen Bleielektrode umgeben, die als Anode dient u. in einem Glasbecher von 60 mm Weite u. 90 mm Höhe steht. Das Auffangen des entweichenden Gases aus der Versuchszelle und einer gleichen, jedoch nur mit Schwefelsäure beschickten Zelle geschieht in Büretten, welche in einer *pneumatischen Wanne* der in Fig. 23 wiedergegebenen Form stehen. Der von der Firma Dr. R. Haase in Hannover zu beziehende App. setzt sich aus drei Hauptteilen zusammen: Wanne *AB* mit den Führungsleisten *C* für das Bürettengestell *EFGH* und der Brücke *D* mit den Gasleitungsröhren. Die Wanne wird in einer Abzugskapelle so befestigt, daſs der sackförmige vordere Teil *B* derselben unter die Tischplatte herunterreicht u. das Niveau des W. der Wanne, welches etwa 3 cm über der Brücke stehen soll, sich in Augenhöhe des vor dem App. sitzenden Experimentators befindet. Der Ansatz *B* der Wanne ist so lang, daſs die Büretten in ihm völlig untergetaucht und unter W. geöffnet werden können. Damit hierbei kein W. verspritzt wird, sind die oberen Ansatzröhren der Büretten hakenförmig nach rückwärts gebogen. Die Bügel *H* haben den Zweck, die Bürettenhähne vor dem Aufschlagen auf den Wannenrand zu schützen; ein Entgleiten des ziemlich schweren Bürettengestells aus der Hand wird dadurch unschädlich gemacht, daſs dasselbe bei *G* mit einer Schnur verbunden ist, die über zwei Rollen geführt wird u. das Laufgewicht *K* trägt. — Die Anordnung des App. ermöglicht es, alle 2 Min. das Volum des entwickelten Wasserstoffs zu messen; aus den so gewonnenen Zahlen lassen sich, wie der Vf. näher auseinandersetzt, Kurven konstruieren, die ein sehr genaues Bild des Verlaufes der Rk. geben. Unter Verwertung der gewonnenen Resultate kann man die Reduktion gröſserer Substanzmengen im offenen App. durchführen, wobei man besonders darauf zu achten hat, daſs sich die Kathodenfl. durch Wasserverdunstung oder Zuwanderung von Schwefelsäure nicht zu sehr konz. Man füllt deshalb zweckmäſsig nur eine etwa 50%ige Schwefelsäure in den Anodenraum ein und erhält deren Niveau durch häufiges Nachfüllen von W. gleich dem der Kathodenfl. — Verwendet man zur Kühlung der Elektroden Salzlsgg., so müssen die für die Kathode und Anode benutzten Kühlsysteme voneinander elektrisch isoliert sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2209—24. 23/7. [9/7.] Chem. Lab. d. Univ. Würzburg.)

Stelzner.

F. Crotogino, *Studium über Oxydationspotentiale.* Jannasch u. Ashoff zeigten, daſs durch Oxydation des HBr mit Permanganat und Essigsäure eine nahezu quantitative Abscheidung des Br aus einem Gemenge von HBr und HCl möglich ist. Von theoretischen Erwägungen ausgehend, unternahm es Vf. auf Veranlassung von F. W. Küster, zu versuchen, ob nicht durch weitere Verminderung der Konzentration der H-Ionen und damit des davon abhängigen Oxydationpotentials durch

Zusatz von Natriumacetat sich auch die Abscheidung des Br völlig verhindern und dafür diejenige des J bewerkstelligen liefse.

F. W. Küster hatte bereits durch Verss. festgestellt, dafs durch Zutropfen von Permanganatlsg. zu einer kochenden Lsg., die neben KBr, KJ, Eg. und dessen zehnfache Menge Natriumacetat enthält, kein Br, wohl aber fast alles Jod ausgetrieben wurde.

Diese Verss. setzte Vf. fort, indem er die Konzentration der Reagenzien variierte und das Jod in einer Lsg. von As_2O_3 auffing. Dabei ergab sich, dafs, offenbar infolge nicht zu vermeidender B. von Jodsäure, der gefundene Wert stets hinter dem theoretischen etwas zurückbleibt. Da Vf. durch andere Variationen der Versuchsbedingungen noch eine Verbesserung der Methode erwartet, so giebt er, sein Verf. mit demjenigen von Jannasch und Ashoff kombinierend, eine Vorschrift zur *quantitativen Trennung von Cl, Br und J.* Eine solche Trennung versucht Vf. auch durch *elektrometrische Titration der Halogene mit Kaliumpermanganat*, deren Prinzip folgendes ist: Eine Platinelektrode zeigt, in die zu titrierende Lsg. eingetaucht, gegen eine Normalelektrode das Oxydationspotential der in Lsg. befindlichen Stoffe an. Dieses steigt an in dem Mafse, als durch das zugesetzte Oxydationsmittel die Menge des gegenwärtigen Reduktionsmittels stetig vermindert wird, und mufs eine sprungweise Änderung zeigen, wenn letzteres verbraucht ist, und nunmehr das Potential des Oxydationsmittels auftritt. Diese Änderung im Potential wird von Vff. zur Erkennung der Endreaktion verwendet; aber während sie sich beim Zusatz von $KMnO_4$ zu einer mit H_2SO_4 angesäuerten Lsg. von KJ scharf beobachten läfst, ist dies bei einer solchen von KBr und KCl infolge der geringen Rk.-Geschwindigkeit kaum möglich; die Zahlen sind auch durchweg etwas zu hoch gefunden. Im weiteren beschäftigt sich Vf. mit *Studien über Einzelpotentiale von Oxydationsmitteln* in der Hoffnung, deren Abhängigkeit besonders von der Konzentration der Wasserstoffionen messen zu können, findet aber die Möglichkeit einer scharfen Messung nur bei Jodjodkalium, Ferri- und Ferrosalzen, Ferri- und Ferrocyankalium, also nur solchen Reagenzien, deren Wirksamkeit keine Änderung der Wasserstoffionenkonzentration hervorruft; in qualitativer Weise liefs sich jedoch an Permanganat feststellen, dafs das Potential dem Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration proportional sich ändert. Eingehender untersucht wurde das *Potential der Jodelektrode* unter verschiedenen Bedingungen. Die Überlegung, dafs in Jodjodkaliumlsgg. das Gleichgewicht, welches sich zwischen dem freien Jod, J_2, und seinem Ion, J^1, einerseits und dem komplexen Trijodion, J_3^1, andererseits nach der umkehrbaren Gleichung: $J_2 + J^1 \geq J_3^1$ einstellt, auf das Potential von Einfluſs ist, veranlafste den Vf., zunächst den voraussichtlich konstanten Wirkungswert des freien J in für J gesättigten Lsgg. von Jodkalium verschiedener Konzentration und bei Ggw. von festem Jod zu messen, als dann bei gleichbleibender Jodkaliumkonzentration verschiedene Mengen Jod zu lösen und auch deren Potentiale zu messen. Betreffs der Art der Messung und der Diskussion der Resultate sei auf das Original verwiesen. Verss., um den eventuellen Einfluſs der Säurekonzentration auf das Jodpotential zu bestimmen, zeigten, dafs bei stark sauren, sehr schwach sauren und schwach alkalischen Lsgg. das Potential des J, in Übereinstimmung mit der Theorie, annähernd dasselbe ist.

Da die sauerstoffabgebenden Oxydationsmittel im Gegensatz zu den genannten nicht scharf meſsbar sind, so vermutete Vf., dafs eben die B. von O diese Schwierigkeiten verursache, und versuchte, um hierüber Aufklärung zu erhalten, *Sauerstoffpotentiale* zu messen. An einer H—O-Kette beobachtete Vf. als Potential des H gegen die Normalelektrode im Mittel 0,320 Volt; das Potential des O schwankte stark je nach den Versuchsbedingungen, und als Potential der H—O-Kette ergaben sich Werte zwischen 0,993 und 1,073 Volt. Als Potentialdifferenz Sauerstoff-Luft fand Vf. 0,056 Volt, während Smale 0,062 Volt gefunden hatte. (Z. anorgan. Ch. **24**. 225—62. Juli. [24/4.] Clausthal.) Ruff.

Afanassiew, *Über die Einwirkung von Uran und Thorium enthaltenden Mineralien auf die photographische Platte.* Der Vf. hat 51 Mineralien untersucht und gemäfs ihrer Einw. auf die photographische Platte in eine Reihe gebracht. Die Expositionsdauer betrug 1—2 Wochen. Im allgemeinen wirkten die Mineralien mit einem gröfseren Gehalt an Uran u. Thorium intensiver, doch fanden sich auch einige Ausnahmen. Daher hängt die Fähigkeit des Strahlenaussendens nicht nur vom Gehalt an den genannten Elementen ab. Das Mineral Laranskit enthält weder Uran, noch Thorium, wirkt aber nichtsdestoweniger auf die Platte ein. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. [Physik. Teil]. 103—6. 11/6.) LUTZ.

W. A. Roth, *Affinitätskonstanten einiger Säuren mit Kohlenstoffsiebenring.* Vf. bestimmte die Leitfähigkeit der von BUCHNER dargestellten α- u. β-*Isophenylessigsäure* und der Δ_1- und Δ_2-*Cykloheptencarbonsäure* in üblicher Weise und berechnete daraus, unter Zugrundelegung einer molekularen Leitfähigkeit für ∞ Verd. gleich 377, resp. 375 absoluten Einheiten, die *Affinitätskonstanten.* Er fand für α-Isophenylessigsäure, C_7H_7COOH, $K = 0{,}00376$ und nach Abzug des Leitvermögens für W. $K = 0{,}00367$; für β-Isophenylessigsäure $K = 0{,}00410$ und für Δ_1-Cykloheptencarbonsäure $K = 0{,}000992$, und, nach Abzug des Leitvermögens für W., für erstere $K = 0{,}00401$, für letztere $K = 0{,}000928$. Die Δ_2-Cykloheptencarbonsäure scheint beim Stehen eine chemische Veränderung zu erleiden; der wahrscheinlichste Wert ist deshalb der zuerst bestimmte $K = 0{,}00271$.

Für die von WILLSTÄTTER dargestellte γ-Isophenylessigsäure fand ROTHMUND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1640) nach Abzug des Wertes für W. $K = 0{,}00379$ für die δ-Isophenylessigsäure $K = 0{,}00396$ und für die Δ_1-Cykloheptencarbonsäure $K = 0{,}000830$, also einen etwas kleineren Wert.

Vf. findet es beim Bestimmen von Affinitätskonstanten nach seinen Versuchen richtiger, das Leitvermögen des W. nicht in Abzug zu bringen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2032—35. 23/7. [2/7.] II. Chem. Inst. Berlin.) RUFF.

S. Brussoff, *Über die Geschwindigkeit der Bildung der Olefine aus den aliphatischen Jodüren. Mitgeteilt von* **N. Menschutkin**. (Z. physik. Ch. **34**. 129—48. 17/7. — C. **1900**. I. 1063.) BODLÄNDER.

Wladimir Sagrebin, *Über die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung der einfachen Äther. Mitgeteilt von* **N. Menschutkin**. (Z. physik. Ch. **34**. 149—56. 17/7. — C. **99**. I. 1059.) BODLÄNDER.

N. Menschutkin, *Zur Frage über den Einfluſs chemisch indifferenter Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeiten.* In einer Lsg. in Benzol erfolgt die Einw. von Brommethyl auf Amine, die die Aminogruppe in offener Kette enthalten 2—3 mal so schnell wie die Einw. von Bromallyl, während auf Amine, die die Aminogruppe am Benzolkern enthalten, Bromallyl 2—8 mal schneller wirkt als Brommethyl. Ist aber Aceton Lösungsmittel so zeigt sich keine solche Regelmäfsigkeit. Bald reagiert Bromallyl, bald Brommethyl schneller. Das liegt daran, daſs gerade in Aceton die Rk. unregelmäfsig verläuft. Wählt man andere Lösungsmittel, Xylol, Bromnaphtalin, Acetophenon, Normalpropylalkohol, Methylalkohol, so zeigt sich in ihnen immer, daſs wie in Bzl. die Rk. des Bromallyls auf o-Toluidin schneller verläuft als die des Brommethyls. Das Verhältnis liegt etwa zwischen 1,3 und 5. — Die Geschwindigkeit der Einw. von Bromallyl auf die drei Toluidine ist eine verschiedene. Die gröfste Geschwindigkeit zeigt bei Lsgg. in Bzl. und Bromnaphtalin die m-Verb., in Aceton, Acetophenon u. Propylalkohol die p-Verb. Dagegen hat bei Triderivaten des Benzols das Lösungsmittel einen geringeren Einfluſs, indem von den Xylidinen in Bzl. wie in Aceton die o-m-Verb. das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit

zeigte. — Die Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeiten isomerer Verbb. bleibt ungeändert, wenn die Rkk. statt in Ggw. eines indifferenten Lösungsmittels ohne ein solches von statten gehen. (Z. physik. Ch. **34**. 157—67. 17/7. Petersburg.) Bodl.

Anorganische Chemie.

Paul Diergart, *Etymologische Untersuchungen über diejenigen Namen der chemischen Elemente, welche ihren internationalen und nationalen Siegeln zu Grunde liegen, mit besonderer Berücksichtigung ihrer deutschen Benennungen.* Die *Elemente* sind benannt: 1. Nach der Eigenschaft; — a. im Elementarzustand; — *α.* physikalisch: argentum, aurum, Gold, Blei, plumbum, Eisen, platina, chlorum, jodum, phosphorus, radium, stannum, ferrum, hydrargyrum, Quecksilber, Zink, zincum; — *β.* physiologisch: bromum, Stickstoff, azotum; — *γ.* chemisch: nitrogenium, oxygenium, Sauerstoff, Wasserstoff, hydrogenium, argon; — b. im Verbindungszustand: *α.* physiologisch: Schwefel, glucinium, osmium; — *β.* physikalisch: chromum, iridium, rhodium, praseodym, thallium, indium, caesium, rubidium. — 2. Nach Art und Weise ihrer Entdeckung: lithium, tellurium, helium, lanthanium, kryptonium, dysprosium, decipium, neon, neodym, xenon. — 3. Nach Stoffen, in denen sie vorkommen: arsenum, antimon, stibium, molybdänum; borum, zirconium, carbonium, Kohlenstoff, fluor, barium, natrium, kalium; aluminium, silicium, calcium, Wolfram; samarium, holmium, kadmium; manganium, magnesium, beryllium, strontium, yttrium, erbium, terbium, ytterbium. — 4. Nach dem Orte des Vorkommens: cuprum, Kupfer, ruthenium, scandium, thulium, germanium, gallium, polonium (zum Teil nach dem Vaterlande des Entdeckers; Anm. des Referenten); Wismut, bismutum. — 5. Nach mythischen und sagenhaften Personen: vanadium, titanium, thorium, uranium, cerium, palladium; tantalum, niobium. — 6. Sinnbildlich: selenum, Kobalt, cobaltum, Nickel, niccolum. — 7. Nach Forschern: gadolinium, philippium, mosandrium. — 8. Aufserdem: Zinn, Silber, sulfur. Vf. giebt die Begründung durch sprachgeschichtliche Studien und kritisiert die Ableitungen von Berendes: „Die Namen der Elemente" (Chem.-Ztg. **23**. 103) und von Freudenberg. (J. pr. Chem. [2] **61**. 497—531. 23/6.) Rassow.

E. Warburg, *Über die Bildung des Ozons bei der Spitzenentladung in Sauerstoff.* Verss. über den Grenzwert der unter verschiedenen Bedingungen erreichbaren Maximalkonzentration an Ozon wurden so angestellt, dafs zwei durch ein mit Schwefelsäure beschicktes U-Rohr verbundene Kugeln mit Sauerstoff gefüllt wurden, und dafs in einer Kugel die Ozonbildung durch Spitzenentladung bewirkt wurde. Die Kontraktion bei der Ozonbildung bewirkte einen Niveauunterschied der Schwefelsäure in beiden Schenkeln des U-Rohres, aus dem die Menge des Ozons berechnet werden konnte. Bei dem maximalen Ozongehalt, welchen die elektrische Spitzenentlandung in einem abgeschlossenen Sauerstoffvolum hervorbringt, halten sich die ozonbildende u. ozonzerstörende Wirkung des Stromes das Gleichgewicht. Mit wachsender Temperatur nimmt der maximale Ozongehalt hauptsächlich deshalb ab, weil die ozonzerstörende Wirkung der Entladung wächst, während die Ozonbildung sich nur wenig mit der Temperatur ändert. Der maximale Ozongehalt war in dem benutzten App. für die negative Spitzenentladung ungefähr dreimal so grofs wie für die positive, weil die ozonbildende Wirkung der negativen Entladung gröfser ist als die der positiven, während die ozonzerstörende Wirkung beider Entladungsarten ungefähr die gleiche ist. Der Temperatureinfluſs ist für positive u. negative Entladung etwa gleich grofs. Wird Sauerstoff durch eine Ozonisierungsröhre geleitet, so steigt die gesamte Ozonmenge mit der Geschwindigkeit des Gasstromes bis zu einem Maximalwert. Diese

von FRÖHLICH gemachte Beobachtung findet dadurch eine Deutung, daſs bei grofser Geschwindigkeit des Gasstromes praktisch nur noch die Ozonbildung, nicht mehr die Ozonzerstörung zur Geltung kommt. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1900**. 712—21. [5/7.*].) BODLÄNDER.

A. Lange, *Über einige Eigenschaften des verflüssigten Chlors.* Vf. hat nach den früher von ihm veröffentlichten Methoden (Z. f. angew. Ch. **1899**. 275; C. **99**. I. 914 u. 961) auch die D. des flüssigen Chlors bestimmt. Aus den direkt gefundenen spezifischen Gewichten hat er dieselben für Temperaturunterschiede von 5° zwischen —50° und +100° berechnet. Dabei ist der für 7,5° gefundene Wert als richtig angenommen worden, und die übrigen sind nach der stetig steigenden Kurve der Ausdehnungskoeffizienten korrigiert worden. Aus den spezifischen Gewichten ist die Volumänderung der Fl. für die einzelnen Temperaturen berechnet, ausgehend von dem Vol. bei 0° als Einheit. Die Ausdehnungskoeffizienten sind bezogen auf die Voll. beim Anfange der Temperatursteigerungen.

Temperatur Grade	Spezifisches Gewicht	Volumänderung $v_0 = 1$	Mittlerer Ausdehnungskoeffizient
—50	1,5950	0,9207	
—45	1,5829	0,9277	0,00151
—40	1,5709	0,9348	0,00153
—35	1,5589	0,9420	0,00155
—30	1,5468	0,9494	0,00158
—25	1,5342	0,9572	0,00162
—20	1,5216	0,9651	0,00165
—15	1,5088	0,9733	0,00169
—10	1,4957	0,9818	0,00175
— 5	1,4823	0,9907	0,00181
0	1,4685	1,0000	0,00187
5	1,4545	1,0096	0,00192
10	1,4402	1,0196	0,00199
15	1,4257	1,0300	0,00205
20	1,4108	1,0409	0,00212
25	1,3955	1,0523	0,00219
30	1,3799	1,0642	0,00226
35	1,3640	1,0766	0,00234
40	1,3477	1,0896	0,00242
45	1,3311	1,1032	0,00250
50	1,3141	1,1175	0,00259
55	1,2967	1,1325	0,00268
60	1,2789	1,1482	0,00278
65	1,2607	1,1648	0,00289
70	1,2421	1,1823	0,00301
75	1,2228	1,2009	0,00314
80	1,2028	1,2209	0,00333
85	1,1821	1,2423	0,00351
90	1,1602	1,2657	0,00376
95	1,1374	1,2911	0,00402
100	1,1134	1,3189	0,00430

Die gefundenen D.D. stimmen mit den von KNIETSCH gefundenen (LIEBIG's Ann. **259**. 100; C. **90**. II. 809) recht gut überein. Der Zusammendrückbarkeitskoeffizient war bei 35,4° 0,000 225, bei 64,9° 0,000 366, bei 91,4° 0,000 637. Bei der Beobachtung der Drucksteigerungen sind keine Anomalien, wie bei den Verss. mit schwefliger S., beobachtet worden. Selbst bei den höchsten Versuchstemperaturen waren die beobachteten Drucksteigerungen durchweg so hoch, wie aus der durch-

schnittlichen Druckerhöhung erwartet werden mufste. Durch besondere Vers. wurde festgestellt, dafs Chlor erst bei einer Temperatur von 90° und darüber auf Eisen einwirkt, wobei es, wie bei der schwefligen S., wahrscheinlich sein dürfte, dafs der Angriff durch einen minimalen Wassergehalt bedingt ist. Ähnliches hat auch KNIETSCH beobachtet.

Was die Transportsicherheit des flüssigen Chlors betrifft, so müssen bestimmungsgemäfs Behälter von Schweifseisen, Flufseisen oder Gufsstahl einen inneren Druck von 50 Atm. aushalten. Die höchste zulässige Füllung beträgt 1 kg flüssiges Chlor auf 0,9 l Fassungsraum des Behälters. Eine Explosionsgefahr kann, einwandfreie Metallcylinder vorausgesetzt, erst eintreten, wenn die mit der vorschriftsmäfsigen Maximalfüllung geladenen Behälter über 90° erhitzt werden. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 683—86. 10/7. Nieder-Schöneweide.) WOY.

Frhr. von Brackel, *Über die Umwandlung der untersalpetrigen Säure in Hydrazin.* Silberhyponitrit, das nach KIRSCHNER aus Oxyamidosulfonsäure dargestellt war, wurde durch die äquivalente Menge Salzsäure zerlegt; die erhaltene Lsg. von untersalpetriger S. gab, in der Kälte mit Natriumbisulfit behandelt, eine FEHLING'sche Lsg. stark reduzierende Fl. Als die im Vakuumexsikkator eingedampfte Lsg. unter Kühlung mit Zinkstaub + Eg. reduziert wurde, liefs sich in der vom Zink befreiten Fl. mittels Benzaldehyd *Hydrazin* nachweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2115—16. 23/7. [13/7.].) STELZNER.

A. Ladenburg und **C. Krügel**, *Über das Krypton.* Die von den Vff. gehegte Erwartung, dafs sich Krypton aus den in flüssiger Luft schwebenden festen Teilen in gröfserer Ausbeute würde gewinnen lassen (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1900**. 212; C. **1900**. I. 945) hat sich nicht erfüllt. Es ist also das Krypton der Atmosphäre in der flüssigen Luft im gelösten Zustande vorhanden. Der Gehalt der Atmosphäre an Krypton beträgt etwa 0,000 02%. Durch fraktionierte Verdampfung wurde festes Krypton in zwei Teile zerlegt, deren einer, auf O = 32 bezogen, die Dichte 59,01 besafs. Da die frühere Bestimmung der Dichte die Zahlen 58,67 und 58,81 ergeben hatte, kann geschlossen werden, dafs das untersuchte Gas von Stickstoff und Argon frei ist. Es könnte höchstens noch Xenon enthalten. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1900**. 727—28. [5/7.*].) BODLÄNDER.

Henry Moissan und **Alfred Stock**, *Über die beiden Borsiliciumverbindungen* SiB_3 *und* SiB_6. Darst.: 5 Tle. krystallisiertes Si und 1 Tl. B wurden in besonders konstruiertem elektrischen Ofen durch einen Wechselstrom (600 Amp. 45 Volt) während 50—60 Sek. erhitzt. Um eine Verunreinigung mit C zu vermeiden, benutzten Vff. das Verf. der elektrischen Widerstandserhitzung, wobei zur Sicherung der Stromleitung zu Beginn des Vers. ein Bündel Cu-Drähte diente. Aus dem erhaltenen Regulus wurde das überschüssige Si und eine leichter zersetzbare SiB-Verb. durch kalte HF + HNO_3 herausgelöst (Kalilauge führt nicht zum Ziel), der Rückstand durch Sieben von den gröbsten Verunreinigungen befreit und durch ½-stündiges Schmelzen mit nicht entwässertem Ätzkali, Extraktion mit W. und Waschen mit verd. HNO_3 gereinigt. Die so erhaltenen schwärzlichgrauen, lebhaft glänzenden Krystalle sind ein Gemenge von 80—90% SiB_6 und von SiB_3. Durch Schmelzen desselben mit entwässertem Ätzkali während etwa 2 Stdn. wird unter Entw. von H das SiB_3 zers., während SiB_6 erhalten bleibt; dagegen wird durch längeres Kochen mit konz. HNO_3 das SiB_6 zerstört, während SiB_3 erhalten bleibt. Die neuen Verbb. sind sehr hart u. spröde (Härte zwischen Diamant u. Rubin). D. für SiB_3 = 2,52; D. für SiB_6 = 2,47. SiB_3: rhombische Täfelchen, manchmal durchscheinend. SiB_6: rundliche Krystalle, immer undurchsichtig. Beide Verbb. leiten die Elektrizität. — F greift sie schon bei gelindem Erwärmen heftig an, Cl erst bei Rotglut, Br weniger

und J gar nicht mehr. Beim Erhitzen an der Luft überziehen sie sich mit einer blauschwarzen Oxydschicht. Durch Stickstoff, Halogenwasserstoffsäuren und verd. H_2SO_4 werden sie nicht verändert. Mit Platin bilden sie bei Rotglut leicht schmelzbare Verbb.

Die Analyse geschah durch Aufschließen der Verbb. mit Ätzkali im Silbertiegel, wobei sich durch stärkeres oder schwächeres Erhitzen mehr oder weniger der abgewogenen Krystalle zers. ließen, so daß eine fraktionierte Analyse möglich war. Das alkal. Filtrat wurde in 2 Tln. untersucht. Die Kieselsäure wurde in üblicher Weise bestimmt, die Borsäure nach dem abgeänderten Jones'schen Verf. mittels Natronlauge u. Mannit titriert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2125—31. 23/7. [Juli], Ann. Chim. Phys. [7] **20**. 433—40. Aug. u. C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 139—43. [16/7.*].) Ruff.

Th. Schloesing, *Über die Löslichkeit von Tricalciumphosphat in den Bodenwässern bei Gegenwart von Kohlensäure.* Entgegen der landläufigen Ansicht hat Schloesing fils festgestellt, daß die Löslichkeit der im Ackerboden befindlichen Phosphate durch die Ggw. von CO_2 bei gleichzeitiger Ggw. der entsprechenden Menge von Calciumbicarbonat nicht wesentlich beeinflußt wird. Vf. hat nun die Löslichkeit von reinem *Tricalciumphosphat* in reinem W., in W. mit bestimmtem CO_2-Gehalt und in W. mit CO_2- u. Calciumbicarbonatgehalt untersucht und ganz ähnliche Verhältnisse gefunden.

Das Phosphat bereitete sich Vf. durch Neutralisation von Phosphorsäure mit einem Überschuß von Kalkmilch u. Auswaschen des überschüssigen Kalks mit W. und erhielt es so mit nur etwas Carbonat verunreinigt. Es ergab sich: Tricalciumphosphat ist in reinem, ausgekochtem, destilliertem W. swl. (ca. 0,75 : 1000000), seine Löslichkeit nimmt in dem Maße zu, als der CO_2-Gehalt zunimmt; ist aber gleichzeitig die der CO_2 entsprechende Menge Calciumbicarbonat zugegen, so wird die Löslichkeit sehr gering (ca. 0,38 : 1000000) u. wird alsdann auch durch die Menge derselben wenig beeinflußt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 149—53. [16/7.*].) Ruff.

A. Röhrig und **J. Treumann**, *Über das Verhalten von Magnesiasalzlösungen bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk unter Druck.* Die Verss. wurden in der Weise vorgenommen, daß in einem innen stark vergoldeten Autoklaven je 500 ccm der Magnesialsg. so lange erhitzt wurden, bis der beabsichtigte Druck erreicht war. Die alsdann von dem Drucke entlastete und abgekühlte Fl. wurde samt Nd. in den 500 ccm-Kolben zurückgebracht, aufgefüllt und ihr Gehalt an gelösten Salzen nach Art und Menge ermittelt. Für die Verss. wurden Lsgg. von chemisch reinem Chlormagnesium und schwefelsaurer Magnesia bei Ggw. von gefälltem $CaCO_3$ in überschüssiger oder äquivalenter Menge u. bei einem jeweiligen Überdruck von 5, bezw. 10, bezw. 15 At. angewendet.

Aus einer 1%ig. $MgCl_2$-Lsg. wurden je 21,7—38,8—47,6%, aus einer 0,1%igen $MgCl_2$-Lsg. je 40,3—64,6—75,8%, aus einer 1%ig. $MgSO_4$-Lsg. 7,3—17,6—18,2%, aus einer 0,1%ig. $MgSO_4$-Lsg. 3,2—7,6—8,7% MgO ausgeschieden. Durch einstündiges Kochen von 1000 ccm 1%ig. $MgCl_2$-Lsg. mit einem Überschuß von $CaCO_3$ bei gewöhnlichem Druck wurden 0,052 g MgO ausgeschieden. Wurde eine ½%ig. $MgCl_2$-Lsg. nach Erreichung des gewünschten Druckes genau eine Stunde lang demselben ausgesetzt, so wurden bei 5 At. Druck 63,3%, bei 10 At. Druck 83,1%, bei 15 At. die gesamte MgO ausgeschieden, und zwar CO_2-frei. Ein Festbrennen der Ndd. an den Wandungen des Autoklaven fand nicht statt. Bei einer Lsg. von $MgSO_4$ fand bei 15 At. ebenfalls vollständige Umsetzung statt, das ausgeschiedene Gemenge von MgO und $CaSO_4$ wurde zum großen Teil am Boden des Autoklaven festgebrannt gefunden. (Z. öffent. Ch. **6**. 241—43. 15/7. [19/6.] Leipzig u. Hannover.) Woy.

Richard Jos. Meyer und **Richard Jacoby**, *Über die Doppelnitrate des vier-*

wertigen Cers und des Thoriums. (Vorläufige Mitteilung.) Obwohl das Ceriammoniumnitrat für die Trennung des Cers von seinen Begleitern von Bedeutung war, sind die *Cerinitrate* weniger gut untersucht, als diejenigen der anderen seltenen Erden; Doppelsalze des *Thoriumnitrats* sind noch nicht bekannt.

Cerinitrat läfst sich in schön ausgebildeten, orangeroten Krystallen der Formel $Ce(NO_3)_3OH \cdot 3H_2O$ erhalten, wenn man seine salpetersaure Lsg. mit Calciumnitrat versetzt und dann über konz. H_2SO_4 und Ätzkali stehen läfst. — *Ceriammoniumnitrat*, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, krystallisiert, entgegen der Annahme MUTHMANN's, stets ohne Krystallw.; seine Lsg. ist weitgehend hydrolysiert; das Salz läfst sich aber trotzdem unzers. aus W. umkrystallisieren. Ähnlich verhalten sich auch das *Rubidium-* und *Cäsiumsalz*. Auch das *Kaliumsalz* scheint wasserfrei, als $K_2Ce(NO_3)_6$, zu krystallisieren. Bei der Darst. des *Magnesium-* und *Zinksalzes* fanden Vff., dafs sich schön krystallisierende rote Doppelsalze erhalten lassen, die nur vierwertiges Cer enthalten, wenn man jede Reduktion durch Staub und Salzsäuredämpfe vermeidet. Ihre Zus. entspricht der allgemeinen Formel $R^{II}Ce(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$. Neu dargestellt haben die Vff. Doppelsalze mit *Kobalt-*, *Nickel-* u. *Mangannitrat*. Dieselben sind ziemlich zersetzlich; ihre Zus. entspricht obiger Formel.

Thoriumdoppelnitrate. Je nach dem Verhältnis der angewandten Nitrate und der Konzentration der S. lassen sich verschiedene Reihen meist prächtig krystallisierender Doppelsalze erhalten, die durch W. wieder in ihre Komponenten zerlegt werden und ihrer Zus. nach folgenden drei Typen angehören: 1. $ThR^I(NO_3)_5 \cdot 5H_2O$, z. B. $Th(NH_4)(NO_3)_5 \cdot 5H_2O$. — 2. $ThR_2^I(NO_3)_6$, z. B. $ThRb_2(NO_3)_6$. — 3. $ThR^{II}(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$, z. B. $ThZn(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$. Die letzten beiden Typen sind den entsprechenden Ceriverbb. völlig analog zusammengesetzt, und es dürften deshalb auch die krystallographischen Verhältnisse analoge sein. Eine besondere Stellung nimmt das schön krystallisierte *Kaliumsalz* ein, indem dasselbe nur in Form eines sauren Salzes: $Th(NO_3)_4 \cdot 3KNO_3 \cdot 3HNO_3 \cdot 5H_2O$, erhalten werden konnte, das leicht seine HNO_3 und sein W. wieder verliert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2135—40. 23/7. [12/7.] Berlin. Wissenschaftl.-chem. Lab.) RUFF.

W. Muthmann und **E. Baur**, *Untersuchung des käuflichen Thoriumnitrats und der Auer'schen Glühkörper.* Das Lichtemissionsvermögen der käuflichen Glühstrümpfe schwankt sehr bedeutend; bei 28 mm Gasdruck wurden Anfangalichtstärken zwischen 60 u. 130 Hefnerkerzen beobachtet. Bekannt war bisher nur, dafs Verunreinigungen, wie Phosphorsäure, Alkalien, Eisen-, Chrom-, Aluminiumoxyd, die Leuchtkraft der Glühstrümpfe sehr erheblich schädigen; die Vff. stellten nun — mit Hilfe ihrer Kathodolumineszenzmethode (S. 233) — fest, dafs vor allem die Ggw. von *Gadolinium-* und *Yttriumoxyd* im verwendeten Thoriumnitrat für die Leuchtkraft der Glühkörper verderblich ist. — Zur Herstellung reinster Thoriumpräparate eignet sich die Fraktionierungsmethode mit K-Chromat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 42; C. **1900**. I. 397) vortrefflich, die es übrigens gestattet, Thoriummengen von nur 1% aus Erdgemischen fast quantitativ auszufällen. Als 840 g käufliches Thoriumnitrat in 5 l W. gel. und unter Einleiten von unter 3 Atm. Druck stehendem Dampf 1 l 6%ig. K_2CrO_4-Lsg. zugetröpfelt wurde, fiel $Th(CrO_4)_2 + 3H_2O$ als glänzender, goldgelber Nd. aus, welcher 320 g rein weifses Oxyd lieferte; dann folgte eine geringe Menge eines schmutzig olivgrünen Chromates. Aus der restierenden Fl. fällte KOH die Hydroxyde des Gd und Y. Letztere lieferten etwa 0,5 g Oxyd, im wesentlichen Gd_2O_3; fast ebensoviel Oxyd ergab auch das olivgrüne Chromat, das in der Hauptsache aus Nd- u. Pr-Salzen bestand. — Die aus so gereinigtem Thorium hergestellten Strümpfe sandten ein etwas gelbliches, äufserst intensives Licht aus, etwa wie die von der Firma DROSSBACH in Freiberg hergestellten u. als „Metathor gelblich" bezeichneten Fabrikate. — Die gewöhnlichen Verunreinigungen des Cers (Nd-, La-Salze etc.)

kommen für die Brauchbarkeit der Glühstrümpfe weniger in Betracht, da der Cergehalt der verwendeten Mischungen nur etwa 1% beträgt. — Bezüglich der *Theorie der Auer'schen Glühkörper* schliefsen sich die Verfasser Le Chatelier und Boudouard (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1861), sowie Nernst und Bose (Physikal. Ztschr., I. Heft 8) an, nach welchen die Ökonomie der Glühkörper darin besteht, dafs die hier zur Lichterzeugung in Frage kommenden Stoffe die geringste Strahlung im Infrarot besitzen. Jeder Fremdkörper wird diese Strahlung vermehren und somit die Leuchtkraft herabsetzen. Nach Drossbach (J. f. Gasbel. **41**. 352; C. **98**. II. 163) liegt nun das Optimum der Leuchtkraft bei einem Gehalt der Glühstrümpfe an 0,9% CeO_2. Nimmt man an, dafs das Strumpfmaterial eine feste Lsg. von CeO_2 in ThO_2 ist, welche bei Ggw. von 0,9% CeO_2 gesättigt ist, so erklärt es sich ohne weiteres, dafs ein diese Grenze übersteigender Prozentsatz an CeO_2 die Leuchtkraft der Glühkörper vermindern mufs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2028—31. 23/7. [5/7.] Anorgan.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule. München.) Stelzner.

P. Pfeiffer, *Über Chromiake.* Abhandlung I. *Trichloropyridinchrom und Triäthylendiaminchromisalze.* In der Hoffnung, einfache Fälle von Isomerien aufzufinden, analog denjenigen, welche man bei den Metallammoniaksalzen der Co- und Pt-Verbb. beobachtet hat, versuchte Vf., die den Reihen $\left(Co\overset{X_2}{am_4}\right)X$ und $\left(Co\overset{X_3}{am_3}\right)$ entsprechenden, noch unbekannten Verbb. des Chroms darzustellen. Ausgehend vom violetten Chromichlorid gelang es ihm, durch Erhitzen dieses mit Pyridin (Py) zu einer Verb. $CrCl_3Py_3$ zu gelangen, in der sich die Pyridinmoleküle leicht durch *Äthylendiamin* ersetzen lassen, so dafs man durch schwaches Erhitzen der betreffenden Substanzen miteinander ein komplexes Salz der Formel $Cr(NH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2)_3Cl_3$ erhält, in welchem die Cl-Atome durch andere negative Reste ersetzt werden können. Diese Verbb. entsprechen völlig den analogen Triäthylendiamin(Luteo)kobaltsalzen, $(Co\,en_3)X_3$, und zeigen auch deren Rkk. Die Beständigkeit des komplexen Radikals wird durch die Art der eingeführten negativen Reste (Cl, Cr_2O_7, SCN, CN) stark beeinflufst. — Durch Einw. von *1,2-Propylendiamin* auf $CrCl_3Py_3$ wurde eine weitere Reihe von Luteosalzen hergestellt, von denen nur das Jodid näher untersucht wurde.

Trichloropyridinchrom, $CrCl_3Py_3$. Durch Kochen des wasserfreien violetten Chromichlorids während einiger Stunden mit Pyridin. Grüne Blättchen oder mehr kompakte grüne Krystalle, ll. in Chlf. und Pyridin, Glykol und Glycerin, wl. in A., l. in Methylalkohol, unl. in Ä., Bzl. und Lg. Acetonitril und Chinolin lösen es gleichfalls, geben aber grüne Ndd. Beim Kochen mit W. geht ein Teil, mit SS. alles in Lsg. Mit KCN entsteht eine rötlichgelbe Lsg. von Chromicyankalium. Die Lsg. der Verb. in Pyridin wird durch W., NH_3-Lsg., A., Ä. gefällt. Silbernitrat bildet beim Kochen AgCl, und die überstehende Lsg. färbt sich dichroitisch grünrotviolett. — *Pentachlorochromisaures Pyridin*, $(CrCl_5)(HPy)_2\cdot 3H_2O$. Durch Behandeln von $CrCl_3Py_3$ mit w. konz. HCl oder durch Eindampfen einer Lsg. von violettem Chromichlorid in etwas Chromchlorür u. Salzsäure mit salzsaurem Pyridin. Braungelbe, prismatische Nadeln, zerfliefslich an der Luft, unl. in Ä., Chlf., wl. in A., l. in Methylalkohol. Die wss. Lsg. hinterläfst nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade eine violette M. Silbernitrat fällt einen Teil des Cl. — *Pentabromochromisaures Pyridin*, $CrBr_5(HPy)_2\cdot 3H_2O$, wird wie das vorige erhalten durch Verwendung von HBr statt HCl und verhält sich im allgemeinen wie dieses. Rotbraune Prismen. Die wss. Lsg. hinterläfst beim Eindampfen auf dem Wasserbade wieder die rotbraunen Prismen. — *Triäthylendiaminchromichlorid*, $(Cr\,en_3)Cl_3\cdot 3^1/_2H_2O$. Darst.: Durch langsames Eintragen des $CrCl_3Py_3$ in schwach angewärmtes Äthylendiaminmonohydrat, Abgiefsen des Pyridins, Lösen in w. W. und Fällen mit A. Rotgelbe M., aus verd. A. umkrystallisiert, orangegelbe Prismen, färbt sich beim Erhitzen u. im Lichte rot,

ll. in W., wird durch Eindampfen mit W. oder HCl verändert. H_2PtCl_6 u. Pikrinsäure geben Ndd.; KOH verändert erst beim Kochen, Ag_2O fällt AgCl u. färbt sich nach einiger Zeit schwarz, einen Silberspiegel bildend. Schwefelammonium, KJ, KSCN, xanthogensaures Kalium, Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Kaliumdichromat, die komplexen Cyandoppelverbb. u. a. geben sämtlich weifsgelbe Ndd. — *Triäthylendiaminchromichlorokobaltit.* Aus obigem Chlorid u. Kobaltchlorid in konz. wss. Lsg. Grüne Nadeln. Wird durch W. leicht wieder in seine Bestandteile zerlegt. — *Triäthylendiaminchromibromid*, $(Cr\,en_3)Br_3 + x H_2O$. Darst. aus dem Luteochlorid mit konz. HBr. Gelbe Nadeln, schwerer l. als das Chlorid, bildet je nach der Ausscheidungstemperatur verschiedene Hydrate — sonst wie das Chlorid. — *Triäthylendiaminchromijodid*, $(Cr\,en_3)J_3 + H_2O$. Aus dem Chlorid mit Jodkalium; gelbe Blättchen, schwerer l. als das Bromid, bildet mit Jodjodkalium wohl ein Perjodid. — *Triäthylendiaminchromirhodanid*, $(Cr\,en_3)(SCN)_3 + H_2O$. Gelber Nd., verliert beim Erhitzen auf 120° H_2O und 1 Mol. Äthylendiamin. — *Hexacyanochromisaures Triäthylendiaminchrom.* Aus dem Chlorid und Chromicyankalium, $(Cr\,en_3)[Cr(CN)_6] + 2H_2O$. Gelbe Krystalle, wl. in w. W. Ähnliche Verbb. geben $(CoCy_6)K_3$ u. $(FeCy_6)K_3$ mit $(Cr\,en_3)Cl_3$. *Triäthylendiaminchrominitrat.* Durch Umsetzen des Chlorids mit Silbernitrat und Fällen mit A., $(Cr\,en_3)(NO_3)_3$. Gelbe Krystalle, unl. in organischen Lösungsmitteln. — *Triäthylendiaminchromibichromat*, $(Cr\,en_3)_2(Cr_2O_7)_3 + 2H_2O$, zers. sich beim Erhitzen unter Funkensprühen. — *Triäthylendiaminchromisulfat.* Durch Fällen mit A. als gelber Nd., ll. in W. — *Tripropyldiaminchromijodid*, $[Cr(C_3H_8N_2H_4)_3]J_3 + H_2O$, aus $CrPy_2Cl_3$ mit Propylendiaminmonohydrat u. Umsetzen des Chlorids mit KJ; verhält sich analog der entsprechenden Äthylendiaminverbindung.

Zum Schlufs giebt Vf. eine Übersicht über die bisherigen Repräsentanten der Hexaminmetallsalze nebst einer Besprechung der dafür in Betracht kommenden Theorien. (Z. anorg. Ch. **24**. 279—304. Juli. [14/5.] Würzburg.) RUFF.

F. Mawrow, *Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Kobaltsalze.* Nach des Vf.'s Verss. fällt beim Kochen neutraler *Kobaltsalz*lösungen mit *Kaliumpersulfat* ein wenig dunkelbraunes Prod., das noch etwas Persulfat enthält, welches sich ihm auch durch andauerndes Waschen nicht völlig entziehen läfst. Bei der Einw. des Persulfats auf $Co(OH)_2$ ergiebt sich ein schwarzbrauner Nd., der, mit verd. HNO_3 ausgekocht, $Co_3O_4 \cdot 3H_2O$ hinterläfst. In Ggw. von KOH dagegen bildet sich ein ähnliches Prod., aus welchem sich durch Auskochen mit konz. Salpetersäure die *Verbindung*, $Co_3O_4 \cdot 3H_2O$, erhalten läfst. Am besten eignet sich für die Darst. letzterer Verb. eine Kalilauge vom D. 1,18—1,3. — Andere Oxyde des Kobalts liefsen sich nicht erhalten. (Z. anorg. Ch. **24**. 263—68. Juli. [15/5.] Rustschuk.) RUFF.

Henri Becquerel, *Über die Strahlung des Urans.* Indem Vf. dem aktiven Uranylchlorid Bariumchlorid zumischte und dieses dann als Sulfat fällte, gelang es ihm, ein stark aktives Prod. auszufällen, während das zurückbleibende Uransalz weniger aktiv war. Nach 12-maliger Wiederholung dieser Operation war eine wesentliche Abnahme der Aktivität des Uransalzes nicht mehr mit Sicherheit zu konstatieren; es läfst sich deshalb noch nicht sagen, ob dem Uran selbst auch eine eigene Aktivität zukommt oder nicht. — Das Aluminium ist für die Strahlen des nicht gereinigten Prod. durchlässiger als Glas, aber weniger für die Strahlen der gereinigten Prodd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 137—38. [16/7.].) RUFF.

F. Bodroux, *Eine Reaktion auf nassem Wege, welche die direkte Darstellung des Quecksilberjodids und -jodürs in krystallinischem Zustand ermöglicht.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 585—87. — C. **1900**. II. 166.) DÜSTERBEHN.

Ot. Šulc, *Über das sogenannte elektrolytische Silbersuperoxyd.* Zweite Mitteilung (s. a. Z. anorg. Ch. **12**. 89; C. **96**. II. 14). Die bei der Elektrolyse von wss.

Silbernitratlsgg. zwischen Platinelektroden an der Anode sich bildende krystallinische Substanz Ag_7NO_{11} verliert, wie Vf. zeigt, beim Erhitzen nach und nach fünf Atome O, so daſs ein Komplex, Ag_7NO_6, zurückbleibt, welcher als $AgNO_3 \cdot 3Ag_2O$ aufzufassen ist.

Das Superoxyd löst sich in NH_3 unter Entw. von N. Da nach Vf.'s quantitativen Verss. sich an dieser Rk. von den genannten fünf Atomen O nur drei Atome beteiligen, so sind drei Atome O als mit verschiedener Bindungsweise gegen die zwei übrigen im Molekül anzunehmen; diese verleihen der Substanz wahrscheinlich die Eigenschaften eines Superoxyds, was in der Formel $AgNO_3 \cdot 3Ag_2O_2 \cdot 2O$ provisorisch seinen Ausdruck findet.

Da nun die elektrolytische B. von Ag_2O_2 zweifelhaft ist, u. auch die übrigen BB. desselben nicht einwandsfrei sind, so wäre eine Revision aller Angaben über das Ag_2O_2 erwünscht. (Z. anorg. Ch. **24**. 305—13. Juli [24/5.] Prag.) RUFF.

A. Ditte, *Über die Krystallisation des Goldes.* Erhitzt man SO_3 zusammen mit Kochsalz, so bildet sich u. a. *Pyrosulfurylchlorid* und Chlor, ($S_2O_5Cl_2$); dasselbe geschieht natürlich auch bei Verwendung von Natriumbisulfat oder Ferrosulfat. — Durch solch' ein schmelzendes Gemenge von Natriumbisulfat u. NaCl wird, wie Vf. näher untersucht hat, *Gold* lebhaft angegriffen, wahrscheinlich unter B. von Goldchlorid. Dieses löst sich teilweise in der Schmelze als Goldchlorid Natriumdoppelsalz, zum gröſseren Teil aber wird es alsbald wieder zers. unter Abscheidung von metallischem Gold in den verschiedenartigsten krystallinischen Formen, die makroskopisch das Aussehen kleiner Blättchen und Schwämmchen zeigen. Legt man ein Stückchen Quarz in das schmelzende Gemenge, so findet sich das Gold an den Rändern u. in den Spalten dieses.

Vf. findet in diesem Auftreten des Goldes eine Analogie mit gewissen natürlichen Vorkommen, für deren B. z. B. Pyrite die nötige Schwefelsäure geliefert hätten, eine Deutung, die noch durch die Thatsache an Wahrscheinlichkeit gewinnt, daſs die goldführenden Quarze fast stets Metallsulfide, besonders Pyrite einschlieſsen, deren B. sich durch die Rk. von SO_2 und SO_3 auf NaCl oder von SO_3 allein auf NaCl nach der Gleichung:

$$26SO_3 + 4SO_2 + 20NaCl = 9Na_2SO_4 + 10S_2O_5Cl_2 + Na_2S$$

erklären und auch experimentell bestätigen läſst. Ähnlich dem Gold verhält sich auch das Platin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 143—49. [16/7.*].) RUFF.

Lyman F. Kebler, *Notizen über Goldnatriumchlorid.* Die abweichenden Preise, zu welchen dieses Präparat in den Handel gebracht wird, veranlaſsten Vf., Analysen der verschiedenen Handelssorten auszuführen. In der That zeigte es sich, daſs der Goldgehalt bei den untersuchten Mustern nicht der gleiche war, sondern zwischen 23,5—30,5% schwankte. (Amer. J. Pharm. **72**. 325—27. Juli.) PROSKAUER.

Organische Chemie.

Heinrich Biltz u. Erich Kedesdy, *Nitrotrijodäthylen und Dinitrodijodäthylen.* Bei der Einw. rauchender Salpetersäure auf Dijodacetylen oder Tetrajodäthylen erhielt NEF (LIEBIG's Ann. **298**. 346; C. **98**. I. 368) eine bei 109—110° schm. Verb., die er als *Trijodvinylnitrat*, $CJ_2 : CJ \cdot O \cdot NO_2$, ansprach. Eine dieser Substanz sehr ähnliche Verb. vom F. 107° hatte BILTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1200; C. **97**. II. 179) aus Dijodacetylen und N_2O_3 in Ggw. von Jod dargestellt und als *Nitrotrijodäthylen*, $CJ_2 : CJ \cdot NO_2$, aufgefaſst. Die Vermutung, daſs beide Körper mit einander identisch seien, haben die jetzigen Verss. der Vff. bestätigt; wiederholte Analysen mit Material

verschiedener Bereitungsweisen zeigten gleichzeitig, daſs die NEF'sche, ein Atom Sauerstoff mehr enthaltende Formel unrichtig ist. Zu entscheiden blieb noch die Frage, ob thatsächlich, wie BILTZ angenommen hat, ein Nitrokörper oder aber ein isomeres *Trijodvinylnitrit*, $CJ_2:CJ\cdot O\cdot NO$, vorliegt. Obgleich die Reduktion der Verb. Ammoniak und nicht Äthylamin lieferte, sind die Vff. der Ansicht, daſs ein Nitrotrijodäthylen vorliegt, da die Substanz gegen verseifende Agenzien sehr widerstandsfähig ist. — Trägt man 4 g Tetrajodäthylen in 25 g schwach erwärmte, rauchende Salpetersäure ein und digeriert $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad, so erhält man, neben Jodsäure, bis zu 25% *Dinitrodijodäthylen*, $C_2J_2(O_2N)_2$; orangegelbe, monokline Säulen; F. 68—69°; sll. in Bzl., Aceton, A., weniger in Lg.; verd. KOH l. unter Zers., welche sich bei Anwendung konz. Lauge bis zur Feuererscheinung u. Explosion steigert; auch im Dunkeln nur kurze Zeit haltbar. — Versa., durch Nitrierung des Nitrojodäthylens zum Dinitrokörper zu gelangen, schlugen fehl; ebenso ergab die Einw. von Silbernitrit auf Tetrajodäthylen nur Jodsilber und eine wenig explosive Verb. des letzteren mit Acetylensilber. Ähnliche Prodd. bildeten sich, unter Entw. von CO, als *Dijodacetylen* mit Ag-Nitrat oder -Acetat in A. gekocht wurde. Bei der Einw. feuchten Ag-Oxyds auf Dijodacetylen in sd. A. entstand ein samtschwarzer, viel Acetylensilber enthaltender und sehr explosiver Körper. Beim Behandeln des Dijodacetylens mit NO_2 oder N_2O_4 bildete sich mit meist recht guter Ausbeute Nitrotrijodäthylen, während *Tetrajodäthylen* mit N_2O_4 erst im Rohr bei 90° reagierte und Dinitrodijodäthylen ergab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2190—96. 23/7. [9/7.] Univ.-Lab. Kiel.) STELZNER.

C. F. Cross, E. J. Bevan u. Th. Heiberg, *Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe.* Leitet man *Acetylen* in verd. Wasserstoffhyperoxydlsg., welche kleine Mengen Ferrosulfat enthält, so bildet sich bei 50—70° vorwiegend *Essigsäure*, neben etwas *Acetaldehyd* und *Äthylalkohol*. — Aus *Benzol* u. H_2O_2 ist bisher nur Phenol erhalten worden; die betreffenden Arbeiten von HOPPE-SEYLER, LEEDS und NENCKI scheinen jedoch nur mit sehr kleinen Substanzmengen durchgeführt worden zu sein. — Als die Vff. 10 g Bzl. mit der nach dem Verhältnis $2H_2O_2:C_6H_6$ berechneten u. auf 500 ccm verd. H_2O_2-Lsg. zusammenbrachten, vollzog sich nach Zugabe von 1,5 g $FeSO_4 + 7H_2O$ bei 45° eine lebhafte Rk. Aus dem Prod. wurden 2,3 g Bzl. zurückgewonnen, neben 1,5 g *Phenol*, 3,5 g *Brenzkatechin*, etwas *Hydrochinon*, sowie einer amorphen Substanz, in welcher anscheinend eine hydroxylierte Verb. mit 12 C-Atomen vorliegt; dieselbe nimmt leicht 3 Atome Brom auf und liefert mit Ätzkali bei 200° Brenzkatechin als Hauptprod. — Die reichliche B. von o-Dioxybenzol bei der Einw. von H_2O_2 auf Bzl. ist durch weitere Hydroxylierung von Phenol zu erklären und ein neues Beispiel dafür, daſs das H_2O_2 seine oxydierende Wirkung vorwiegend auf solche C-Atome erstreckt, welche neben den höchst oxydierten C-Atomen des Moleküls stehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2015 bis 2018. 23/7. [28/6.] London.) STELZNER.

Einar Biilmann, *Über die Einwirkung von Allylalkohol auf Kaliumplatochlorid.* Als BIRNBAUM (LIEBIG's Ann. **145**. 67) eine stark salzsaure Lsg. von Wasserstoffplatochlorid mit Äthylen behandelte u. mit KCl fällte, erhielt er das Salz $C_2H_4PtCl_2\cdot KCl$, welches ZEISE (POGG. Ann. **21**. 497) bei der Einw. von Äthylalkohol auf Wasserstoffplatinchlorid bereits beobachtet hatte. — Mit *Allylalkohol*, $C_3H_5\cdot OH$, reagiert H_2PtCl_6 überhaupt nicht; erwärmt man dagegen eine wss. Lsg. von Kaliumplatochlorid mit diesem Alkohol, so färbt sich die anfangs rote Fl. bald lichtgelb und scheidet beim Eindampfen dunkelgelbe Krystalle ab, in denen wahrscheinlich das Salz $Cl(C_3H_5\cdot OH)PtCl\cdot KCl$, vorliegt, welches aber so ll. ist, daſs es nicht analysenrein erhalten werden konnte. — Fügt man zur Lsg. des K-Salzes Platodiamminchlorid,

so fällt das *Platodiamminplatosemiallylalkoholchlorid*, $Pt[(NH_3)_2Cl:ClPt(C_3H_5\cdot OH)Cl]_2$ als strohgelbes Krystallpulver (u. Mkr. verfilzte Nadeln) aus. Durch Kochen zers sich die wss. Lsg. unter Abscheidung von Pt u. MAGNUS-Salz; letzteres bildet sich auch, wenn das Chlorid genügend lange mit Salzsäure oder Ammoniak behandelt wird. — Mit Alkaloiden setzt sich das K-Salz zu wl. oder unl. Ndd. um; das *Cinchoninsalz*, $C_{19}H_{22}N_2O[HCl_2Pt(C_3H_5\cdot OH)\cdot Cl]_2$, z. B. ist ein blaſsgelbes, mikrokrystallin. Pulver. — Die Platosemiallylalkoholverbb. enthalten wie die Allyloxydmerkurisalze (HOFMANN, SAND, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1340. 1353. 1358; C. **1900**. I. 1264—70; Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1641; C. **1900**. II. 170) ein asymm. Kohlenstoffatom; die Hoffnung, daſs derartige Verbb. spaltbar sein würden, u. daſs so die Konstitution einiger derselben festzustellen wäre, dürfte sich jedoch kaum erfüllen, da die in Betracht kommenden Substanzen zu wenig stabil zu sein scheinen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2196—2201. 23/7. [11/7.] Chem. Lab. d. polytechn. Lehranstalt. Kopenhagen.)

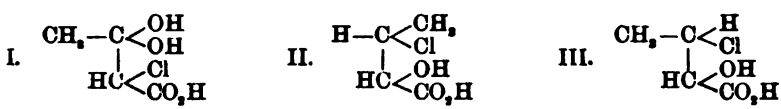
STELZNER.

L. Maquenne, *Partielle Synthese des l-Erythrits*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 587—91. — C. **1900**. II. 32.) DÜSTERBEHN.

P. Melikoff, *Über die Haloidoxysäuren*. Vf. hat früher schon nachgewiesen, daſs aus *α-β-ungesättigten Säuren* und unterchloriger S. sowohl *α-* wie *β*-Chloroxysäuren entstehen; er bringt neue Nachweise für diese Thatsache und hat dasselbe bei Einw. von *unterbromiger Säure* gefunden. *α-Chlorhydrakrylsäure*, $CH_2(OH)\cdot CHCl\cdot CO_2H$. B. Aus Akrylsäure und HOCl; Trennung von *β*-Chlormilchsäure durch das Zinksalz. Liefert, mit Schwefelsäure destilliert, *α-Chlorakrylsäure*, $CH_2:CCl\cdot CO_2H$. Krystalle aus Ä. F. 64—65°. $Ba(C_3H_2O_2Cl)_2 + 2H_2O$; glänzende Blättchen. — *α-Chlorhydrakrylsäureäthylester*, $C_5H_9O_3Cl = CH_2(OH)\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. B. Durch A. und HCl. Öl. Kp. 207—208°. In W. unl. — MICHAEL hat (J. pr. Chem. [2] **60**. 417; C. **1900**. I. 247) aus Glycerinsäure und PCl_5 oder HCl die vom Vf. beschriebene unkrystallinische *β-Chlormilchsäure* nicht erhalten. Vf. hat ihre B. durch Rückverwandlung in Glycerinsäure, durch Überführung in Amidomilchsäure erhärtet. Daneben bildet sich *Dichlorpropionsäure*, deren Bariumsalz aber in A. leichter l. ist.

α-Bromoxybuttersäure, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CHBr\cdot CO_2H$. B. Aus Krotonsäure und HOBr. Reinigung durch das Zinksalz. Monokline Prismen aus Ä. und Lg. F. 86 bis 87°. Bei der Dest. mit H_2SO_4 entsteht *α*-Bromkrotonsäure. Die S. enthält trotz einheitlichen Aussehens etwas *β*-Brom-*α*-oxybuttersäure, denn bei dem Kochen mit W. entsteht neben *β*-Methylglycerinsäure etwas *Propionaldehyd* (vgl. LIEBIG's Ann. **266**. 370; C. **92**. I. 125). — *β-Brom-α-oxybuttersäure*, $CH_3\cdot CHBr\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. B. Aus *β*-Methylglycidsäure und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure. Rhombische Prismen aus Ä.-Lg. F. 96—97°. Durch Dest. mit Schwefelsäure liefert sie etwas *β-Bromkrotonsäure*, monokline Prismen, F. 94°.

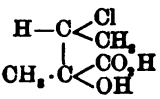
Stereochemische Betrachtungen zeigen, daſs den verschiedenen Chloroxysäuren folgende Formeln zukommen: Aus Isokrotonsäure und HOCl entsteht *Iso-α-chlor-β-oxybuttersäure*, F. 85,5° = I. und *β-Chloroxybuttersäure*, F. 85—86° = II.; aus Isomethylglycidsäure und HCl: *Iso-β-chlor-α-oxybuttersäure*, F. 125° = III.

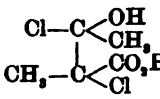


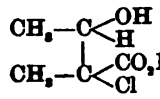
Beide *β*-Chloroxysäuren liefern, mit Na_2CO_3 destilliert, Propionaldehyd, beide *α*-Chloroxysäuren mit Schwefelsäure *α*-Chlorkrotonsäuren.

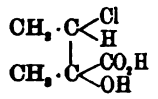
Tiglinsäure giebt (s. LIEBIG's Ann. **257**. 116; C. **90**. I. 854) *β-Chlor-α-oxyvale-*

riansäure, F. 75° = IV., u. *α-Chlor-β-oxyvaleriansäure*, F. 111,5° = V.; Angelikasäure liefert *Iso-α-chlor-β-oxyvaleriansäure*, F. 103° = VI., und *β-Chlor-α-oxyvaleriansäre; Iso-β-chlor-α-oxyvaleriansäure*, F. 92° = VII., entsteht aus Iso-α-β-dimethylglycidsäure und HCl.

IV. 

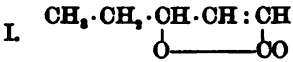
V. 

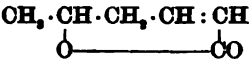
VI. 

VII. 

Beide β-Chlorsäuren geben beim Kochen mit Soda Methyläthylketon; die α-Chlor-β-oxyvaleriansäuren spalten der Formel entsprechend mit Schwefelsäure kein Wasser ab. (J. pr. Chem. [2] **61**. 554—60. 23/7. Odessa. Univ.) RASSOW.

O. Doebner, *Synthese der Sorbinsäure*. Diese Säure wurde 1859 durch A. W. v. HOFMANN (LIEBIG's Ann. **110**. 129) aus dem in den Vogelbeeren vorkommenden Sorbinöl durch Erhitzen mit Mineralsäuren oder Schmelzen mit Alkalien dargestellt; der Vf. zeigte dann später (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2376; **27**. 344; C. **90**. II. 443; **94**. I. 557), daſs die *Sorbinsäure* die Formel $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$ besitzt, während das *Sorbinöl* (HOFMANN's *Parasorbinsäure*) ein Lakton der Struktur I. oder II. ist. — Die Synthese der S., welche nach der PERKIN'schen Rk. aus

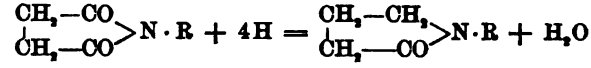
I. 

II. 

Essigsäure und Crotonaldehyd nicht gelingt, wird leicht durchführbar, wenn man die Essigsäure durch Malonsäure ersetzt. — Als ein Gemisch von 40 g *Crotonaldehyd*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CHO$, 60 g Malonsäure, $CH_2(COOH)_2$, und 60 g Pyridin 3 Stunden im Wasserbad erhitzt wurde, trat lebhafte Entw. von CO_2 ein, und aus dem Rk.-Prod. lieſsen sich, neben etwas Sorbinöl, 20 g reiner Sorbinsäure vom F. 134° isolieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2140—42. 23/7. [10/7.] Chem. Inst. d. Univ. Halle a. S.) STELZNER.

G. Wenzel, *Über die Einwirkung von Brom und Schwefelkohlenstoff auf Natriummethylenverbindungen*. Während bei der Einw. von Jod auf *Natriummalonester* in äth. Lsg. Acetylentetracarbonsäureester entsteht, ergiebt Brom mit der in CS_2 suspendierten Substanz in geringer Ausbeute eine S-haltige *Verbindung* $C_{16}H_{22}O_8S_3$, vermutlich der Konstitution $(C_2H_5O_2C)_2CH \cdot CS \cdot S \cdot CS \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$. Nadeln aus A.; F. 139°; unl. in Soda; W. fällt aus der Lsg. in konz. Schwefelsäure eine wl., aus A. krystallisierende S. — Bei der Einw. des Broms auf in CS_2 suspendierten *Natriumcyanessigester* entsteht eine *Verbindung* $C_{12}H_{12}O_4N_2S_2$ von vielleicht analoger Konstitution; gelbe Nadeln aus A., Toluol oder Eg.; F. 225°; unl. in W., Lg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2041—43. 23/7. [10/7.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule Berlin.) STELZNER.

Julius Tafel und **Max Stern**, *Reduktion von Succinimiden zu Pyrrolidonen*. BAILLIE und TAFEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 74; C. **99**. I. 478) haben gezeigt, daſs sich Succinanil in schwefelsaurer Lsg. elektrolytisch zu Phenylpyrrolidon reduzieren läſst; die Vff. fanden, daſs die Rk.:



unter Beobachtung der (S. 411) erörterten Vorsichtsmaſsregeln auf das Succinimid selbst, sowie dessen N-Isopropyl- u. N-p-Tolylderivat übertragbar ist. Nebenher entstehen ge-

ringe Mengen von Pyrrolidinderivaten, doch gelang es nicht, die Pyrrolidone glatt in Pyrrolidine überzuführen. Das N-Acetylpyrrolidon ließ sich zu N-Äthylpyrrolidon reduzieren, *N-Acetylsuccinimid*, $C_6H_7O_2N$, (krystallin. M.; $Kp_{9,5}$. 167°) wurde dagegen durch Schwefelsäure zu leicht verseift u. lieferte ausschließlich Pyrrolidon. — Zur *Darst. des Succinimids* l. man in einer Porzellanschale Bernsteinsäure in der nötigen Menge 25%ig. Ammoniaks, dampft ein, erhitzt über freier Flamme, bis die Temperatur der M. 200° beträgt, und destilliert. — Die elektrolytische Reduktion des Succinimids wird durch Ggw. fremder Metalle leicht gehemmt; der Zusatz von 0,1 ccm Platinchloridlsg. (= 0,2 mg Pt) zu 20 ccm Kathodenfl. brachte die in vollem Gange befindliche Rk. innerhalb weniger Minuten zum Stillstand; Material, das zunächst aus einer kupfernen und dann aus einer gläsernen Retorte destilliert war, also nur Spuren Kupfer enthalten konnte, gab bei der Reduktion ebenfalls ein äußerst ungünstiges Resultat. — Mit einer Ausbeute von 60% der Theorie verlief der Vers., als 135 g Succinimid in 50%ig. Schwefelsäure zu 450 ccm gel. unter Wasserkühlung der Kathode u. Anode mit einem Strom von 54 Amp. 7 Stunden reduziert wurden. — Der von GABRIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 3338; C. **90**. I. 264) für das *Pyrrolidon* gegebenen Beschreibung fügen die Vff. folgendes hinzu: Eisblumenähnliche Krystallgebilde aus PAe.; F. 24,65°; Kp_{742}. 250,5° (F. i. D.); D_4^{20}. 1,12; D_4^{40}. 1,097; all. in Chlf., Bzl., Essigester, CS_2, W., A., Ä.; wl. in w. PAe.; ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf; geht an feuchter Luft in ein *Hydrat* $C_4H_7ON + H_2O$ über, das bei 29,3 bis 30,6° schm. und zwischen 29,7 und 29,9° wieder erstarrt; die 10%ige wss. Lsg. wird durch H_2PtCl_6, $HgCl_2$, $HgNO_3$, $AgNO_3$, Quecksilberkaliumjodid oder Pikrinsäure nicht gefällt; mit Wismutkaliumjodid giebt sie einen ziegelroten, flockigen, bald zinnoberrot und krystallinisch werdenden Nd. Charakteristisch ist die Fällung mit Phosphorwolframsäure: Nädelchen aus der h., mit Salpetersäure angesäuerten Fl.; wl. in h. W., ll. in Ammoniak. — $KMnO_4$ wird von der wss., neutral reagierenden Pyrrolidonlsg. erst in der Wärme reduziert. — *Quecksilberpyrrolidon*, $C_8H_{13}O_2N_2Hg + H_2O$, scheidet sich beim Eindampfen einer mit gelbem HgO erwärmten wss. Pyrrolidonlsg. in Nadeln ab; wird bei 100° wasserfrei, bräunt sich von 180° ab und schm. unter Zers. gegen 218°; sll. in k. W.; l. in 1,25 Tln. sd. A. oder 2 Tln. w. Chlf.; zwl. in Essigester, Aceton, Bzl.; fast unl. in CS_2. — Tropft man Brom zu eisgekühltem Pyrrolidon, so bildet sich eine rote Krystallmasse; aus der Lsg. derselben in 20%ig. KOH scheiden sich gelbe Krystalle von *Brompyrrolidon*, C_4H_6ONBr, ab; reihenförmig angeordnete, fast rechtwinklige Tafeln aus 7 Tln. Bzl.; schm. bei 95° u. verpufft bald darauf; ll. in w. W., Chlf., A.; wl. in Ä.; sehr reaktionsfähig. — *Acetylpyrrolidon*, $C_6H_9O_2N$. Öl; Kp_{737}. 231° (F. i. D.). — Durch Kochen mit Alkalien oder konz. Salzsäure wird das Pyrrolidon zur *γ-Aminobuttersäure*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, aufgespalten; am glattesten verläuft die Rk., wenn man 1 Tl. Pyrrolidon mit der $2^1/_2$fachen Menge krystallisiertem Barythydrat und der 10fachen Menge W. 2 Stunden kocht. Die ebenfalls schon von GABRIEL (l. c.) beschriebene S. wird aus W. durch viel A. in langen Nadeln gefällt; F. 202° unter Zers.; sll. in W.; sonst unl. — Ag-Salz, $C_4H_8O_2NAg$. Eisblumenähnliche Krystalle aus W. + A.; ist frisch bereitet in w. W. mit alkal. Rk. unzers. l. — Chlorhydrat. Rechtwinklige, stark doppelbrechende Blättchen aus 10%iger alkoh. Salzsäure. — Chlorhydrat des Äthylesters, $C_6H_{14}O_2NCl$. Hygroskopische Krystallmasse; F. 65—72°.

Isopropylsuccinimid, $C_7H_{11}O_2N$, erhält man durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit wasserfreiem Isopropylamin zunächst 6 Stunden auf 100° u. dann noch 4 Stdn. auf 200°; eisblumenähnliche Krystallmassen aus PAe.; F. 60°; Kp_{742}. 225°; ll., außer in PAe.; leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Ergab $3^1/_2$ Stdn. bei 22—28° in 50%ig. Schwefelsäure mit einem Strom der Konzentration von 120 Amp. reduziert, 78% der Theorie zu *Isopropylpyrrolidon*, $C_7H_{13}ON$; farbloses Öl von pfefferminzartigem Geruch; Kp_{736}. 221—222°; mit W. A., Ä., Chlf. und Lg. in jedem Verhältnis mischbar,

leicht flüchtig mit Wasserdampf; noch aus der 0,005 %ig. Lsg. fällt Phosphorwolframsäure einen krystallin. Nd., der sich aus viel h. W. in mkr. Prismen abscheidet, die in Salpetersäure unl., in Ammoniak aber ll. sind. — Wird *N*-Acetylpyrrolidon in 50 %ig. Schwefelsäure bei Temperaturen unterhalb 45° mit einer Stromkonzentration von 120 Amp. reduziert, so erhält man, neben Pyrrolidon, *N-Äthypyrrolidon*, $C_6H_{11}ON$; Öl; Kp_{751}. 218°. — Für die Reduktion des *p-Tolylsuccinimids* mußte, wegen der Schwerlöslichkeit der Verb., eine 95 %ige Schwefelsäure verwendet werden, da die Fl. bei niederer Temperatur stark schäumte, wurde bei 40—50° gearbeitet. Dem Prod., das Schwefel beigemischt enthielt, wurde durch 50 %ige Schwefelsäure das entstandene *p-Tolylpyrrolidon*, $C_{11}H_{13}ON$, entzogen. Nadeln aus 16 Tln. Lsg., Prismen aus wenig A.; F. 88,5°; ll.; ein Körnchen $K_2Cr_2O_7$ verändert die Lg. in konz. Schwefelsäure nicht, während die analoge Phenylverb. hierbei eine fuchsinrote Färbung liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2224—36. 23/7. [9/7.] Chem. Inst. d. Univ. Würzburg.) STELZNER.

Carl Neuberg, *Über die Harnpentose, ein optisch inaktives, natürlich vorkommendes Kohlehydrat.* Der erste Fall einer Pentosurie, d. h. jener speziellen Art der Zuckerkrankheit, bei welcher im Harn regelmäßig und oft in beträchtlicher Menge Pentosen ausgeschieden werden, wurde 1892 von E. SALKOWSKI beschrieben. Die Krankheit wurde in der Zwischenzeit noch mehrfach beobachtet, doch gelang die Aufklärung des Zuckers erst dem Vf., welcher feststellte, daß es sich um die inaktive racemische Arabinose handelt, die zuletzt von RUFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 554; C. **99**. I. 827) näher untersucht worden ist. — 20 l Pentosoharn, der von einem Patienten stammte, bei welchem SALKOWSKI bereits 1895 die Pentosurie konstatiert hatte, wurden im Vakuum bei höchstens 36° auf 1 l eingeengt, dann in 6½ l h. 93 %ig. A. eingegossen und bei 30° filtriert. Die in reichlicher Menge auf dem Filter gebliebenen Harnsalze wurden zur Entfernung harziger Bestandteile mit Ä. und Lg. verrieben, dann getrocknet und im SOXHLET-App. mit A. extrahiert. Der gewonnene alkoh. Auszug und das Filtrat der ersten Fällung wurden vereinigt, im Vakuum auf 500 ccm eingedampft und mit 2 l 96 %ig. A. vermischt. Das dunkelbraune Filtrat von den hierdurch gefällten Salzen wurde mit Tierkohle aufgekocht und auf ½ l konz. Die gelbe Fl. enthielt, neben 20 g Pentose, beträchtliche Menge von Kreatinin u. Harnstoff; mit 23 g Diphenylhydrazin erwärmt, lieferte sie 44,6 g eines Diphenylhydrazons. Aus 50 %ig. wss. Pyridin unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert, bildete das *r-Arabinosediphenylhydrazon*, $C_{17}H_{20}O_4N_4$, eine aus Nädelchen bestehende, blendend weiße Krystallmasse, die bei 203° sintert und bei 206° schm.; unl. in k. W., A.; etwas l. in sd. Bzl., Toluol, Chlf., Essigester, Aceton; ll. in Eg., Pyridin; unl. in CS_2, Lg., Ä.; die Pyridinlsg. war optisch inaktiv; nur das völlig reine Prod. ist lichtbeständig. — Die Spaltung des Hydrazons gelang mittels Formaldehyd nach dem etwas modifizierten Vers. von RUFF u. OLLENDORFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3234; C. **1900**. I. 19). Die Pentose, deren Reindarst. nunmehr keine erheblichen Schwierigkeiten bot, erwies sich identisch mit der *r-Arabinose*, $C_5H_{10}O_5$; Prismen, Nadeln oder zu harten Drusen vereinigte Krystallaggregate von rein süßem Geschmack aus W.; F. (korr.) 163—164°; optisch inaktiv; durch Hefe nicht vergärbar; beim Erhitzen über den F., sowie beim Erwärmen mit Salzsäure bildeten sich reichliche Mengen Furfurol; die alkal. Lsg., welche sich rasch unter Gelbfärbung zers., reduziert FEHLING'sche Fl., sowie alkal. Hg- oder ammoniakalische Ag-Lsgg., letztere unter Spiegelbildung; ammoniakalische Bleiessiglsg. fällt einen weißen Nd., der sich beim Erwärmen rot, beim Trocknen gelb bis braun färbt.

Zur weiteren Charakterisierung und Identifizierung mit dem synthetischen Prod. wurde die Harnpentose auf bekannten Wegen in folgende Derivate übergeführt. — *r-Arabinoseosazon*, $C_{17}H_{20}O_3N_4$. Schm., aus wss. Pyridin umkrystallisiert, bei 166

bis 168°; optisch inaktiv. — *r-Arabinoseamylmerkaptal*, $C_5H_{10}O_4(S \cdot C_5H_{11})_2$, entsteht beim Schütteln einer Lsg. von 1 g Pentose in 1—5 ccm rauchender Salzsäure mit 2,5 g Amylsulfhydrat; verfilzte Nadeln aus W. + 10% A.; F. 125—130°; zl. in h. W., AA., Aceton, Chlf., Bzl., CS_2; wl. in Ä., Lg.; l. in verd. NaOH. — *r-Arabinose-p-bromphenylhydrazon*, $C_{11}H_{15}O_4N_2Br$. Nadeln aus ca. 60 Tln. sd. W.; F. 160°; ll. in Pyridin, sonst wl. — *r-Arabinose-p-bromphenylosazon*, $C_{17}H_{18}O_2N_4Br_2$. Hellgelbes Krystallpulver aus A.; F. 200—202°. — *Phenylbenzylhydrazon*, $C_{18}H_{22}O_4N_2$. Gelbliche Nadeln aus Pyridin + A.; F. 185°; l. in h. A., W., Chlf., Essigester, etwas schwerer in Bzl., Aceton; sl. in Ä., Lg., am leichtesten in Pyridin. — *r-Arabinose-methylphenylhydrazon*, $C_{12}H_{18}O_4N_2$. Glänzende Nadeln oder sechseckige Plättchen aus A.; F. 173°; ll. in W., Pyridin, h. A.; zl. in Essigester, Essigsäure; kl. in CS_2, Bzl., Lg.; optisch inaktiv. — Zum Vergleich mit den analogen Derivaten der *r*-Arabinose wurden dargestellt: *l-Arabinoseamylmerkaptal*, $C_{15}H_{32}O_4S_2$. F. 132—134°; 0,2 g, in 10 ccm h. abs. A. gel., drehten +0°55′. — *l-Arabinosediphenylhydrazon*, $C_{11}H_{20}O_4N_2$. Die Krystalle sind kleiner als die der *r*-Verb., zeigen aber die gleichen Löslichkeitsverhältnisse; F. 218°; 0,2 g, gel. in 4 ccm Pyridin + 6 ccm abs. A., drehten +0°42′. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2243—54. 23/7. [9/7.*] Chem. Lab. d. pathol. Inst. Berlin.) STELZNER.

Emil Fischer u. **Otto Ruff**, *Über die Verwandlung der Gulonsäure in Xylose und Galaktose.* Mit der vorliegenden Arbeit wird die durch E. FISCHER's frühere Unterss. angebahnte *Totalsynthese der Galaktose* u. damit auch der Schleimsäure u. der ganzen *Dulcitreihe* verwirklicht. Ihr Weg führt über die folgenden Verbb.: l-Akrose, l-Mannonsäure, l-Zuckersäure, l-Gulonsäure, l-Xylose, l-Xylonsäure, d-Lyxonsäure, d-Lyxose, d-Galaktonsäure, d-Galaktose. Die Beziehungen zwischen den einzelnen Verbb. sind meist schon früher festgelegt worden. Neu hinzugekommen sind: der Abbau der beiden *Gulonsäuren* zu den *Xylosen* und der Aufbau der *d-Lyxose* zur *d-Galaktonsäure* u. *d-Talonsäure*. Der erste erfolgte nach dem Abbauverfahren von RUFF, welches auch die nötige d-Lyxose zum Aufbau zur Galaktonsäure durch Anlagerung von Blausäure geliefert hat. Der Übergang von der Zuckersäure in die Gulonsäure ist des kostbaren Materials halber nur in der d-Reihe durchgeführt worden.

Der Abbau der *l-Gulonsäure* zu *l-Xylose* geschah durch Überführung des Gulonsäurelaktons in das Kalksalz und Oxydation dieses mit Wasserstoffsuperoxydlösung und Eisenacetat, so daſs auf 1 Mol. des Laktons $1^1/_2$ Atome O trafen. Dem beim Eindampfen des Rk.-Prod. bleibenden Sirup wurde der Zucker durch absoluten A. entzogen; derselbe wurde aus alkoh.-ätherischer Lsg. in warzenförmigen Aggregaten krystallisiert erhalten und durch Analyse, F. 143° (korr.), optisches Drehungsvermögen und Überführung in das Doppelsalz, xylonsaures Kadmium-Bromkadmium, mit der natürlichen l-Xylose identifiziert. — *d-Xylose.* Ihre Darst. aus d-Gulonsäurelakton ist die gleiche, wie diejenige der l-Xylose aus der l-Verb. F. 143° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = -18{,}6°$. Giebt, zu Xylonsäure oxydiert, gleichfalls ein schwerlösliches Bromkadmiumdoppelsalz von der Zus. des l-Salzes. — *d-l-Xylose.* Darst. durch Lösen gleicher Mengen d- und l-Zucker in heiſsem A. und Krystallisierenlassen. Kleine Prismen. F. 129—131°, leichter l. als die aktiven Formen. Giebt mit Phenylhydrazin ein i-Phenylosazon (F. 210—215°), identisch mit dem aus Xylit erhaltenen i-Xylosephenylosazon. Die Verwandlung der *d-Lyxose* in *d-Galaktonsäure* und *d-Talonsäure* geschah durch Addition von Blausäure an d-Lyxose in wss. Lsg. unter Kühlung, Kochen des Rk.-Prod. nach sieben Tagen mit Bariumhydroxyd, Entfernen des Baryts mit H_2SO_4 und Neutralisieren durch Kochen mit Kadmiumcarbonat. Das auskrystallisierte Kadmiumsalz (61% der Theorie) wurde mit H_2S zerlegt u. in d-Galaktonsäure ($[\alpha]_D = -11{,}7$), in deren Hydrazid (F. 200—203°) u. in Schleimsäure (F. 217°

zers.) übergeführt. Die Talonsäure wurde mit Hilfe ihres Brucinsalzes isoliert, das bei ca. 130° unter Gasentw. schmolz und der älteren Beschreibung entsprach. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2142—47. 23/7. [10/7.] I. Chem. Inst. Univ. Berlin.) RUFF.

A. Nastukoff, *Über einige Oxycellulosen und über das Molekulargewicht der Cellulose.* Als 30 g *Cellulose* — als solche diente Filtrierpapier von SCHLEICHER u. SCHÜLL — zweimal je 24 Stdn. mit einem Liter Chlorkalklsg. von 4° Bé. behandelt, dann der Einw. der atmosphärischen Kohlensäure ausgesetzt u. mit W., bezw. verd. Essigsäure ausgewaschen wurden, war etwa die Hälfte des Materials in 10%ig. NaOH l. geworden, während 30% Cellulose zurückgewonnen wurden. Der Nd., den Salzsäure aus der alkal. Fl. fällte, war in W., A., Ä. unl. u. zeigte die allgemeinen Eigenschaften der *Oxycellulosen*. — Ein Prod. von ähnlichen Eigenschaften, doch etwas anderer Zus. bildete sich beim Behandeln des Filtrierpapieres mit k., 1%ig., neutraler $KMnO_4$-Lsg. — Die Analysen deuten daraufhin, daſs die Chlorkalkoxycellulose auf vier oder sechs $C_6H_{10}O_5$-Gruppen 1 Atom O aufgenommen hat, während die Permanganatoxycellulose auf vier oder sechs $C_6H_{10}O_5$-Gruppen 2 Atome O mehr enthält als die Cellulose. Der N-Gehalt der Phenylhydrazone zeigte, daſs von vier oder sechs aufgenommenen O-Atomen nur eins mit Phenylhydrazin in Rk. getreten war. — Als die Chlorkalkoxycellulose mit 15%ig. Schwefelsäure 4 Stdn. gekocht wurde, quoll sie auf u. wurde kleisterähnlich, ohne jedoch ihre Zus. zu ändern. — Die Permanganatoxycellulose war mittels Na-Amalgam nicht reduzierbar; auch beim Behandeln mit Bromwasser, sowie mit 1%ig. Salpetersäure im Rohr bei 110° büſste sie ihre reduzierenden Eigg. nicht ein. — Bei der Einw. alkoh. Natronlauge bildete sich dagegen zu 50% ein weiſses Pulver, das zwar die Zus. der Oxycellulosen besaſs, mit Phenylhydrazin aber kein Hydrazon mehr lieferte. — Der Vf. ist der Ansicht, daſs seine Oxycellulosen ein Gemisch, bezw. eine chemische Verb. zweier Oxycellulosen derselben empirischen Zus. sind, von welchen die eine durch Alkali relativ leicht zerstörbar ist, reduzierende Eigenschaften besitzt und ein Hydrazon liefert, während die andere nicht reduziert, kein Hydrazon bildet u. von Natronlauge nur schwer angegriffen wird (vgl. FABER, TOLLENS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2589; C. **99**. II. 901; BUMCKE, WOLFFENSTEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2493; C. **99**. II. 752). Ersterer Typus würde der Celluloglukose, letzterer den echten Oxycellulosen von WITZ entsprechen.

Für die Bestimmung des *Molekulargewichts der Cellulose und Oxycellulose* verwendete der Vf. die Triacetylester; ausgeführt wurden die Verss. nach der Siedemethode im zweiten BECKMANN'schen App. mit Nitrobenzol als Lösungsmittel. Für den Celluloseester ergaben sich die Zahlen 9550, 5748, 4070, 3091, für den Oxycelluloseester 10 200, 8866, 6160. Die hieraus berechneten Kurven zeigten gleichen Verlauf; durch graphische Extrapolation ergiebt sich für Cellulose ein Mol.-Gew. von 40 $C_6H_{10}O_5$ (= 6480). Hiermit würde stimmen, daſs die beim Erkalten erstarrten Lagg. beim Erwärmen wieder völlig auftauten, die Cellulose mithin zu den niederen Kolloiden SABANEJEW's gehört. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2237—43. 23/7. [12/7.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Charlottenburg.) STELZNER.

R. von Walther und **A. Stenz**, *Einwirkung von Chloressigsäure und Chloraceton auf Thiocarbanilide und Thiosemicarbazide.* (Vorläufige Mitteilung.) *Sulfocarbanilid* giebt mit p-Toluidin in sd. A. einen *Phenyl-p-tolylthioharnstoff*, F. 158°; in sd. Eg. entsteht eine isomere Verb., F. 141°, die sich in die höher schmelzende überführen läſst. *Phenyl-p-tolylthiosemicarbazid* existiert in zwei Formen vom F. 165 und 176°; ebenso *Phenyl-p-tolylsulfhydantoin* vom F. 113° und 169°, wobei ebenfalls beim Erhitzen die niedriger schmelzende in die höhere übergeht. — *Diphenylthiosemicarbazid*, F. 165°, giebt mit Chloressigsäure zwei Isomere, F. 200° u. 210°; mit alkoh. Salzsäure geht das erste in das zweite über; mit Chloraceton liefert es nur

eine Verb., ebenso *Phenyl-p-tolylthiosemicarbazid* und die entsprechenden *o-* und *m-Tolylverbindungen*; dagegen bildet *Phenyl-p-tolylthioharnstoff* mit Chloraceton zwei Isomere, F. 116° u. 136°. (Wird fortgesetzt.) (J. pr. Chem. [2] **61**. 575—76. 23/6. [Juni.] Dresden. Org. Lab. d. Techn. Hochschule.) RASSOW.

Adolf Jolles, *Über eine quantitative Reaktion bei den Ureïden und Purinbasen* (Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1246; C. **1900**. I. 1246). Bei der *Oxydation methylierter Purinbasen* mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. werden von den vier Stickstoffatomen so viele als *Methylamin* (mittels Phosphorwolframsäure fällbar) abgespalten, als Methylgruppen im Molekül vorhanden sind. Der Rest des Stickstoffs tritt als *Harnstoff* oder *Ammoniak* auf. Bei den Trimethylverbb. geht die Harnstoffbildung, ziemlich unabhängig von der Säurekonzentration, quantitativ vor sich; bei den Monomethyl- und Dimethylderivaten zerfällt mit zunehmender Stärke der S. der Harnstoff, bezw. Methylharnstoff unter Entstehung von Ammoniak. — Die speziellen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Substanz	Stickstoff					Bemerkungen
	theoretisch Proz.	gefunden Proz.	volumetrisch Proz.	im oxalsauren Harnstoff Proz.	im Phosphorwolframsäureniederschlage Proz.	
Caffeïn . . .	28,85	28,78	7,16	7,05	21,08	mit konz. Säure (30 ccm)
Hydroxycaffeïn	26,67	26,58	6,56	6,39	20,57	dasselbe Ergebnis
Theophyllin . .	32,61	32,57	16,83	8,63	17,04	
Heteroxanthin .	33,73	32,76	24,54	—	8,15	in verdünnterer Säurelsg. Harnstoffbildung
Xanthin . . .	36,84	36,62	36,59	36,60	—	
Harnsäure . .	33,33	33,32	33,15	33,85	—	

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2119—21. 23/7. [29/6.] Chem.-mikr. Lab. von Dr. M. und AD. JOLLES. Wien.) STELZNER.

W. Autenrieth und **P. Rudolph**, *Die „Phosphorylierung" der aromatischen Aminbasen*. Wie die einwertigen Phenole u. deren Subtitutionsprodd. (AUTENRIETH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2369; C. **97**. II. 1008) lassen sich auch die primären aromatischen Amine durch Behandlung mit $POCl_3$ und Alkali phosphorylieren. Bei letzterer Rk. entstehen gleichzeitig Orthophosphorsäuretrianilide, $PO(NH \cdot R)_3$, und die Alkalisalze der entsprechenden disubstituierten einbasischen Phosphorsäure, $OP(NH \cdot R)_2OMe$. Die neutralen Verbb., welche sich vorzugsweise bei Verwendung einer 25%igen oder noch stärkeren Lauge bilden, scheiden sich direkt ab und sind durch Umkrystallisieren, meist aus A., leicht zu reinigen; sie werden durch W., Alkalien oder SS. in der Kälte nicht verändert u. sind sogar gegen sd. alkoh. KOH beständig, während sie durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure unter Druck in Phosphorsäure und Amin zerlegt werden. — Die B. der disubstituierten Orthophosphorsäuren wird durch den Gebrauch einer nur 10%ig. Lauge begünstigt; die freien SS., welche man am besten durch Zufügen von etwas konz. Salzsäure zu den alkoh. oder alkoh.-äther. Lagg. krystallisiert erhält, werden schon durch längeres Kochen mit W. oder SS. gespalten, durch Einw. von PCl_5 auf die Na-Salze sind Chlorid

der Form $OP(NH \cdot R)_2 \cdot Cl$ erhältlich. — *Orthophosphorsäureanilid*, $OP(NH \cdot C_6H_5)_3$, wird am besten in 30—40%ig. Sodalsg. dargestellt; den beigemengten roten Farbstoff entfernt man durch mehrstündiges Erhitzen der Substanz mit alkoh. KOH. Das schon von H. SCHIFF (LIEBIG's Ann. **101**. 302), sowie von MICHAELIS u. v. SODEN (LIEBIG's Ann. **229**. 334) auf etwas anderem Wege gewonnene Anilid scheidet sich aus A. in glänzenden Prismen vom F. 212—215° ab. — *Dianilidoorthophosphorsäure*, $OP(NH \cdot C_6H_5)_2OH$, von MICHAELIS und v. SODEN als amorphes Pulver beschrieben, krystallisiert aus einer Mischung von 2 Teilen A. + 1 Teil Ä. nach Zugabe von 20—30 Tropfen konz. Salzsäure in silberglänzenden, meist vierseitigen Blättchen; F. 214—216° unter schwacher Braunfärbung; fast unl. in k. W.; die bei 100° getrocknete S. ist in A., Aceton, Ä., PAe., Chlf. wl. — Das *Dianilidoorthophosphorsäurechlorid*, $OP(NH \cdot C_6H_5)Cl$, erhält man durch Verreiben äquimolekularer Mengen PCl_5 und des Na-Salzes der S.; Nädelchen aus A. + W.; F. 159°; sll. in A., Ä., Chlf.; wird durch zweistündiges Kochen mit W. vollständig in Anilin, HCl u. H_3PO_4 zerlegt. — *Orthophosphorsäure-p-toluid*. $OP(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_3$, aus 1 Mol. p-Toluidin u. 2 Mol. $POCl_3$ in 30—40%ig. Sodalsg.; Prismen aus A.; F. 192—194°; unl. in W.; wl. in Ä., Bzl.; ll. in Aceton, Chlf., h. A. (vgl. RUDERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 569; C. **93**. I. 829). — Durch Einw. von Brom auf das mit W. gut verriebene p-Toluid entsteht das *Orthophosphorsäuremonobrom-p-toluid*, $OP(NH \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3)_3$; Nadeln aus viel A.; F. 222°; unl. in W.; wl. in Ä., Chlf., k. A.; sll. in h. Eg. — *Di-p-toluidoorthophosphorsäure*, $OP(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2OH$. Glänzende Blättchen aus A. + konz. HCl.; F. 195°; von RUDERT l. c. als amorphes Pulver vom F. 124° beschrieben. — *Orthophosphorsäure-p-chloranilid*, $OP(NH \cdot C_6H_4Cl)_3$. Nädelchen aus verd. A.; F. 248—250° unter schwacher Braunfärbung. — *Di-p-chloranilidoorthophosphorsäure*, $OP(NH \cdot C_6H_4 \cdot Cl)_2OH$. Glänzende Blättchen aus salzsäurehaltigem A. oder Aceton, die sich an der Luft bald rötlich färben; F. unscharf 218° unter Braunfärbung; unl. in k. W.; sll. in A., Aceton; zll. in Ä.; fast unl. in Chlf., Bzl.; ist gegen Alkalien sehr beständig wird aber durch Kochen mit W. in p-Chloranilin und Phosphorsäure gespalten. — *Orthophosphorsäure-p-phenetidid*, $OP(NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5)_3$. Glänzende Prismen aus verd. A.; F. 168°; unl. in W.; swl. in k. A., Ä.; ll. in h. A., Chlf. — Geht durch Erwärmen mit 15—20%ig. Salpetersäure oder beim Eintragen des gleichen Vol. konz. Salpetersäure in die eisgekühlte Eg.-Lsg. in *Orthophosphorsäurenitro-p-phenetidid*, $OP[NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OC_2H_5]_3$, über; gelbe Krystalle aus A. oder Eg.; F. (unscharf) 126° unter Zers.; swl in W., Ä.; zll. in A., Chlf. — *Di-p-phenetidinphosphorsäure*, $OP(NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5)_2OH$. Krystalle; F. 202°; unl. in W.; wl. in Ä., k. A. — Na-Salz. Glänzende Nädelchen aus konz. alkoh. Lsg. + Ä.; Prismen aus Aceton + Ä.; ll. in W.

Anhang: **W. Autenrieth** und **O. Hildebrand**, *Die „Phosphorylierung" des Phenylmerkaptans.* Schüttelt man eine gut gekühlte Lsg. des Thiophenols in verd. Natronlauge mit $POCl_3$, so bildet sich ein Gemisch von *Trithiophenylphosphat*, $OP(S \cdot C_6H_5)_3$, mit Phenyldisulfid. Nach mehrfachem Umkrystallisieren des Prod. aus viel A. erhält man ersteres in Gestalt klarer Prismen vom F. 114°, die in W. unl., in A., Ä., Chlf. ll. sind. — Das von SCHWARZE (J. pr. Chem. [2] **10**. 226) beschriebene Trithiophenylphosphat mit dem F. 72° war jedenfalls durch viel Disulfid verunreinigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2099—2111. 23/7. [4/7.] Medizin. Abteil. d. chem. Univ.-Lab. Freiburg i. Br.) STELZNER.

W. Autenrieth u. **P. Rudolph**, *Über die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf aromatische Amine bei Gegenwart von Alkali.* Analog der Phosphorylierung (vgl. das vorstehende Ref.) läßt sich auch eine *„Sulfophosphorylierung"* der Anilinbasen erzielen. Bei der Anwendung des $PSCl_3$ entstehen vorzugsweise die neutralen Orthosulfophosphorsäureanilide, die leicht u. gut krystallisieren, während die alkal. Fl. geringere

Mengen disubstituierter Sulfophosphorsäuren enthält, die nur schwer krystallisieren u. sehr zers. sind. — Läfst man 1 Mol. $PSCl_3$ auf 2 Mol. Anilin in 10%ig. NaOH einwirken, übersättigt dann, behufs Lsg. unveränderter Base, mit starker Salzsäure, saugt den ausfallenden Nd. ab, wäscht ihn mit W. und verreibt ihn zur Extraktion der beigemischten Dianilidosulfophosphorsäure mit Soda oder Ammoniak, so erhält man, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus A., das *Orthosulfophosphorsäureanilid*, $SP(NH \cdot C_6H_5)_3$, in grofsen glänzenden Prismen vom F. 153—154°. Mit dieser Substanz ist die von KNOP (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 3352; C. **88**. 180) aus Anilin und P_2S_5 bei 150° bereitete, jedoch irrtümlicherweise $SP(C_6H_4 \cdot NH_2)$ formulierte, nicht basische Verb. identisch. — Auch der von CHEVRIER (Ztschr. f. Chemie **11**. 539) beschriebene, amorphe, gelbe Körper v. F. 78° dürfte nichts anderes als unreines Orthosulfophosphorsäureanilid gewesen sein. — *Orthosulfophosphorsäure-p-toluid*, $SP(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_3$. Nädelchen aus A.; F. 186°; unl. in W.; swl. in Ä., Bzl.; zll. in h. A., Aceton, Eg.; recht beständig gegen Alkalien und verdd. SS. — *Orthosulfophosphorsäure-p-phenetidid*, $SP(NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5)_3$. Prismen aus A., die häufig etwas rötlich gefärbt sind, da sie hartnäckig Farbstoff zurückhalten; F. 152°; unl. in W.; zwl. in Ä.; ll. in Chlf., Aceton, h. Eg., sd. A. — Die neben dem neutralen Derivat in reichlicher Menge entstehende *Di-p-phenetidinosulfophosphorsäure*, $SP(NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5)_2OH$, wird aus der alkal. Lsg. durch Salzsäure als weifser, in A. sll. Nd. gefällt, der sich durch längeres Kochen mit W. oder A. zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2112—15. 23/7. [Juni.] Medizin. Abteil. d. chem. Univ.-Lab. Freiburg i. Br.)
STELZNER.

Ernst Täuber und **Franz Walder**, *Direkte Nitrosierung eines primären aromatischen Amins.* Läfst man *m-Phenylendiamin*, Salzsäure und Natriumnitrit im Verhältnis von annähernd 3 : 4 : 2 Mol. aufeinander einwirken, so gelingt es unter gewissen Bedingungen, neben Bismarckbraun, bis zu 20% des angewandten Diamins an *1-Nitroso-2,4-phenylendiamin*, $(NH_2)_2C_6H_3(NO)$, zu gewinnen. — 324 g destilliertes technisches m-Phenylendiamin wurden in 2,5 l W. und 444 g 33%ig. Salzsäure gel.; die Fl. wurde durch 3 kg Eis abgekühlt und unter kräftigem Rühren möglichst schnell mit einer k. Lsg. von 156 g $NaNO_2$ in 600 ccm W. vermischt. Nachdem dann noch 5 Min. gerührt worden war, wurde nach einigen Stunden auf ca. 50° erwärmt, das Bismarckbraun mit 800 g Kochsalz ausgefällt, bei 30° abfiltriert, mit 1 l 10%ig. NaCl-Lsg. gewaschen, das Filtrat mit 3 l Ä. überschichtet und mit 800 g pulverisierter Krystallsoda vermischt. Die Nitrosobase schied sich an der Grenze der beiden Flüssigkeitsschichten in Krystallen ab, die nach 12 Stdn. abgesaugt, mit Ä. gewaschen u. aus W. umkrystallisiert wurden. Granatrote glänzende Blättchen oder Nadeln des monoklinen Systems; F. 210°; unl. in Ä., Bzl.; fast unl. in k. W.; zll. in A., h. W.; liefert bei der Reduktion in saurer Lsg. 1,2,4-Triaminobenzol; spaltet beim Erwärmen mit Natronlauge NH_3 ab unter B. eines Nitrosoaminophenols. — Chlorhydrat. Rotbraune, ll. Nadeln oder glänzende, fast schwarze Prismen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2116—18. 23/7. [12/7.] Technolog. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Eug. Bamberger, **Otto Schmidt** und **Herbert Levinstein**, *Die Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan.* Die schon früher von BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 155; C. **94**. I. 382) studierte Rk. verläuft äufserst kompliziert, denn das Diazobenzol wirkt auf das in der alkal. Fl. anzunehmende Isonitromethan, $CH_2 : NO \cdot OH$, phenylierend, phenylazotierend, sowie phenylierend und phenylazotierend zugleich ein; ferner bilden sich als Umwandlungsprodd. primär vorhandener Isonitrosoverbb. Benzaldehyd, Benzophenon und Benzophenonoxim. — Gieſst man eine Lsg. von 12,6 g Nitromethan in 11,8 g KOH + 250 g W. in eine Fl. ein, die erhalten wird durch Vermischen der Diazolsg. aus 19,3 g Anilin, 125 ccm W. und 60 ccm konz. Salzsäure mit der Lsg. von 58 g KOH in 580 g W., so färbt sich die

anfangs hellrote Fl. unter starkem Aufschäumen tief dunkelrot und scheidet ein gelbes oder rötliches, harziges Pulver ab, das wahrscheinlich *Phenylazoformoxyl*, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C(N_2 \cdot C_6H_5) : N_2H \cdot C_6H_5$, oder *Phenylformoxyl*, $C_6H_5 \cdot C(N_2 \cdot C_6H_5) : N_2H \cdot C_6H_5$, bezw. ein Gemisch beider ist. Fällt man das eisgekühlte Filtrat fraktioniert mit verd. Schwefelsäure, so erhält man zunächst *Nitroformoxyl*, $NO_2 \cdot C(N_2C_6H_5) : N_2H \cdot C_6H_5$ (verfilzte, rubinrote Nadeln aus A.; vgl. BAMBERGER, l. c.); dann folgt ein hellrotes, krystallin. Pulver oder bald erstarrendes Öl. Krystallisiert man dieses Prod. aus viel A. um, so scheiden sich bronzeglänzende, orangerote bis hellbräunlich rote Blättchen oder flache Nadeln ab; bei langsamer Abkühlung lassen sich dunkeldichromatrote, intensiv glasglänzende, zentimeterlange Rhomboëder erzielen, die nach GRUBENMANN dem monosymmetrischen System angehören. Die bei 101,5—102,5° zu einer korallenroten Fl. schm. Substanz ist identisch mit dem *Phenylnitroformaldehydrazon*, $C_6H_5 \cdot C(NO_2) : N_2H \cdot C_6H_5$, das HOLLEMANN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**. 409; C. **95**. I. 647) aus Phenylnitromethan und Diazobenzol dargestellt hat. Der auch durch Nitrieren des Benzaldehydrazons erhältliche Körper giebt mit kons. Schwefelsäure eine feuerrote Lsg., die alsbald violettrot, dann tief violett und auf Zusatz von wenig W. tief grünblau wird. Beim Aufbewahren zers. sich die Krystalle unter B. von Benzoësäure, Diazobenzolnitrat, Phenol u. salpetriger S.; bei der Einw. nitroser Gase entsteht bald eine harzige, viel *Diazobenzolnitrat*, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_3$ — das wahrscheinlich aus zunächst sich bildendem Nitrobenzoyl, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NO_2$, hervorgeht — enthaltende M. — In der alkoh. Mutterlauge des Phenylnitroformaldehydrazons findet sich *Nitroformaldehydrazon*, $NO_2 \cdot CH : N_2H \cdot C_6H_5$; gelbe Nädelchen aus A., F. 84,5—85°; über diese Substanz, welche in Form zweier wechselseitig ineinander überführbarer Isomeren existiert, soll später noch weiter berichtet werden. — Der nach Entfernung des Phenylnitroformaldehydrazons u. Nitroformaldehydrazons hinterbleibenden Lsg. läfst sich durch Dampf ein Öl entziehen, das ein Gemisch von viel *Benzaldehyd* mit geringen Mengen *Phenylnitromethan*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$, ist. In wss.-alkal. Lsg. vereinigte sich letzteres mit Diazobenzolacetat zum Phenylnitroformaldehydrazon.

Ändert man die Versuchsbedingungen in der Art ab, dafs man die frisch bereitete Diazotatlsg. bei sehr niedriger Temperatur in dünnem Strahl in die alkal. Nitromethanlsg. einfliefsen läfst, so verstärkt sich die phenylierende Wirkung des Diazobenzols, u. man erhält überwiegend *Isophenylnitromethan*, $C_6H_5 \cdot CH : NO \cdot OH$, und *Isodiphenylnitromethan*, $(C_6H_5)_2C : NO \cdot OH$, bezw. deren Zersetzungsprodukte: Benzaldehyd, Benzoësäure, *Benzophenonoxim* und *Benzophenon*. Die ausfallende, bräunlichrote, ziemlich verharzte M. hinterläfst nach dem Verreiben mit wenig A. *Phenylazodiphenylnitromethan*, $(C_6H_5)_2(NO_2)C \cdot N_2 \cdot C_6H_5$; bronzeglänzende, goldgelbe Nädelchen aus A., F. 151—151,5°; ll. in sd. A.; zll. in Bzl., Aceton; unl. in Ätzalkalien; wurde auch aus Diphenylnitromethan und Diazobenzol synthetisiert. — Als das Filtrat vom Azokörper bei —7° mit CO_2 behandelt wurde, schied sich ein rotgelbes, stark verharztes Öl ab, dafs beim Verreiben mit wenig Ä. erstarrte und Phenylnitroformaldehydrazon ergab. — Das Filtrat wurde unter starker Kühlung mit verd. Schwefelsäure angesäuert u. ausgeäthert. Als der Ä. mit Natronlauge durchgeschüttelt wurde, schieden sich reichliche Mengen *Isodiphenylnitromethannatrium*, $(C_6H_5)_2C : NO \cdot ONa$, als seidenglänzende Nadeln ab; das in W. zwl. Salz geht bei der Einw. von SS. leicht in Benzophenon über. — Das alkal. Filtrat enthielt viel Benzoësäure, die im Sinne des Schemas:

$$C_6H_5 \cdot CH : NO \cdot OH \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH : N \cdot OH \longrightarrow C_6H_5 \cdot CHO \longrightarrow C_6H_5 \cdot COOH$$

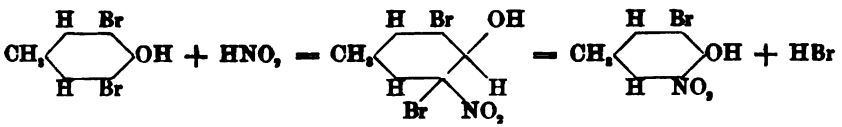
aus dem Isonitrophenylmethan entstanden zu denken ist. — *Phenylnitromethan*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$, das Isomerisationsprod. des Isonitrokörpers, hinterblieb als in Bicarbonat unl. Öl, welches durch Umwandlung in Phenylnitroformaldehydrazon mittels

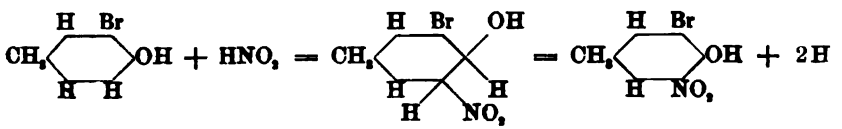
Diazoniumacetat identifiziert wurde. — Der obigen Ä.-Lsg. läßt sich durch SS. in sehr geringer Menge eine Base entziehen; perlmutterglänzende Blättchen, F. 145°; nicht diazotierbar; giebt mit N_2O_3 gelbe Nädelchen eines bei 70—72° schm. Nitrosamins. — Nach dem Entfernen der sauren u. basischen Bestandteile enthält der Ä. noch Benzophenon — entstanden aus Isophenylnitromethan, $(C_6H_5)_2C:NO\cdot OH$ —, und minimale Quantitäten eines gelben, krystallin., bei 132—133° schm. Körpers, sowie eines Öls, in welchem vielleicht Triphenylnitromethan anzunehmen ist. Unter 12 mm Druck destilliert, zerfiel dieses Öl in Benzoësäure, Benzophenon und zwei andere Verbb. (bei 154—155° schm. Nadeln und bei 174° schm. Blättchen). — Als primäres Zersetzungsprod. des Isodiphenylnitromethans ist das *Benzophenonoxim*, $(C_6H_5)_2\cdot C:NOH$, anzusehen, welches man aus den Reaktionsprodd. abscheiden kann, wenn man das wss., $NaHCO_3$ enthaltende Filtrat vom Phenylnitroformaldehydrazon nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure nicht sogleich ausäthert, sondern den ausfallenden, halböligen, hellgelben Körper auf Thon absaugt und aus A. oder Lg. umkrystallisiert. — Bei abnormem Verlauf der ganzen Rk. verharzen die Produkte sehr stark; aus dem schwefelsauren Filtrat lassen sich dann durch Wasserdampf kleine Mengen glänzender, fast farbloser Blättchen vom F. 105—106° abtreiben, die unzers. destillieren und alkaliunl. sind.

Will man die Rk. zwischen Nitromethan und Diazobenzol zur *Darstellung des Nitroformazyls oder Nitroformaldehydrazons* verwerten, so müssen bestimmte Bedingungen streng innegehalten werden; die betreffenden Vorschriften der Vff. finden sich am Schluß der Originalabhandlung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2043—61. 23/7. [7/7.] Analyt.-chem. Lab. d. Eidgenöss. Polytechn. Zürich.) STELZNER.

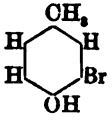
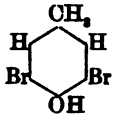
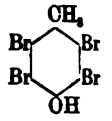
P. Cazeneuve, *Untersuchungen über das symmetrische Diphenylcarbazid. Organo-Metallverbindungen des Diphenylcarbazons.* (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 105 u. 192.) Das K- u. Na-Salz, $C_6H_5\cdot NH\cdot NMe\cdot CO\cdot N:N\cdot C_6H_5$, entsteht ebenfalls durch Einw. von 1 Atom Kalium, bezw. Natrium auf 1 Mol. Diphenylcarbazid in Ggw. von Toluol. Beide Salze sind wl. in Ä., l. in W., A. und Chlf.; das Na-Salz ist l., das K-Salz ist wl. in Bzl. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 592 bis 600. 5/7.) DÜSTERBEHN.

Th. Zincke, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Brom- und Chlorderivate von Phenolen.* Aus Brom- u. Chlorphenolen entstehen durch salpetrige S. nicht die vom Vf. erwarteten Nitrosoketone, auch keine Nitrosophenole, sondern *Nitrophenole*. NO_2 tritt an Stelle von Halogen oder von Wasserstoff; Perbromderivate reagieren langsam und wenig glatt; Chlorphenole weniger gut wie Bromverbb. Die Rk. erfolgt in Eg. durch Natriumnitrit oder Äthyl- und Amylnitrit. Vf. nimmt primär eine Addition von HNO_2 an; die B. von Nitrophenolen geschieht dann durch Abspaltung von HBr oder von zwei Wasserstoffatomen, die dann durch salpetrige S. oxydiert werden:

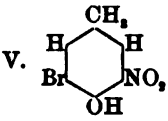
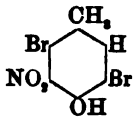
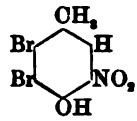
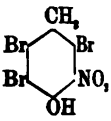




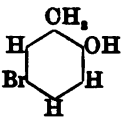
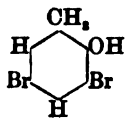
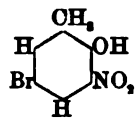
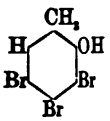
p-Kresol giebt leicht *Mono-, Di-, Tri- und Tetrabromverbindung* (I.—IV.).

I.  II.  III. IV. 

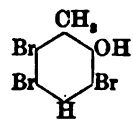
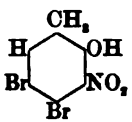
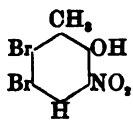
Davon liefern Mono- u. Dibrom-p-kresol dasselbe *Monobromnitro-p-kresol*, F. 68° = V.; das Tribromderivat giebt ein *Dibrom-p-kresol*, F. 124° = VI. oder VII.; Tetrabromkresol in geringer Ausbeute ein *Tribromnitro-p-kresol*, F. 160° = VIII.

V.  VI.  VII.  VIII. 

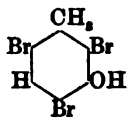
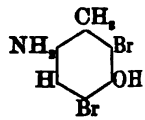
Von den vier *Brom-o-kresolen* liefern Mono- und Dibrom-o-kresol (IX. und X.) dasselbe *Bromnitro-o-kresol*, F. 88° (XI.); Tribrom-o-kresol (XII. oder XIII.) liefert

IX.  X.  XI.  XII. 

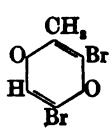
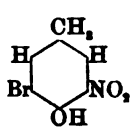
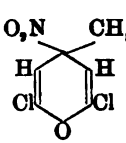
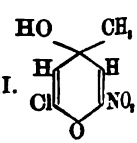
Dibromnitro-o-kresol (XIV. oder XV.); Tetrabrom-o-kresol: *Tribromnitro-o-kresol*, F. 156° = XVI. Aus *Tetrabrom-m-kresol* entstehen untrennbare Gemische; Di- u.

XIII.  XIV.  XV.  XVI.

Tribrom-m-kresol geben verschiedene Dibromnitro-m-kresole, diese wieder zwei verschiedene Amidoverbb., aus denen aber dasselbe *Dibromtoluchinon* entsteht. Diese Rkk. verlaufen beim *Tribrom-m-kresol* nach den Formeln XVII.—XX.; bei den Derivaten des Dibrom-m-kresols mufs eine Umlagerung angenommen werden.

XVII.  XVIII. XIX. 

In der m-Reihe tritt NO_2 in p-Stellung zu OH, während es in der o- u. p-Reihe und ebenso beim *Phenol* in o-Stellung geht. Di- u. Tribromphenol liefern dasselbe *Dibromnitrophenol* (XXI.). Die o-Stellung der Nitrogruppe folgt aus der Umwandlung in die roten Chlor-o-chinone. Einige der *Nitrophenole* werden auch durch Salpetersäure gebildet, dagegen läfst diese aus *Dichlor-* und *Dibrom-p-kresol* alkaliunl., zersetzliche *Nitroketone* (XXII.) entstehen; *Monochlor-* und *-brom-p-kresol* lassen sich in Eg. durch HNO_3 nitrieren; bei direkter Einw. von Salpetersäure geben sie *Oxyketone* (XXIII.).

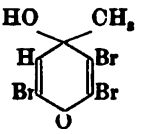
XX.  XXI.  XXII.  XXIII. 

Aus *Tribrom-p-kresol* und Salpetersäure entsteht in Eg. zuerst *Dibromnitro-p-kresol* (VI. oder VII.):

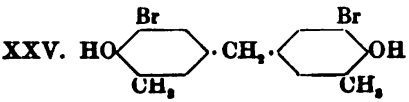
$$C_6HBr_2(CH_3)OH + HNO_3 = C_6HBr_2(NO_2)(CH_3)OH + BrOH;$$

dieses wandelt sich aber beim Stehen der Lsg. in das *Tribromoxyketon* (XXIV.) um; durchsichtige, tafelförmige Krystalle; F. 128°; in Soda unl., in Natronlauge mit gelber Farbe l.; liefert eine Acetylverb., Täfelchen, F. 127—128°, und bei der Reduktion wieder Tribrom-p-kresol.

XXIV.



XXV.



Kompliziertere Phenole reagieren analog mit HNO_2, z. B. werden im *Dibromdioxyditolylmethan* (XXV.) durch HNO_2 die Bromatome gegen NO_2 ersetzt. (J. pr. Chem. [2] **61**. 561—67. 23/7. [Mai.] Marburg.) RASSOW.

Georg Cohn, *Zur Kenntnis des Salols.* *Salol*, $C_6H_4(OH)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$, wird durch Chloressigsäure und sd. Natronlauge gespalten zu Salicylsäure und Phenoxylessigsäure. Eiskalte konz. Schwefelsäure verseift zu Salicylsäure und Phenolsulfosäure; h. Schwefelsäure liefert neben Phenolsulfosäure *Sulfosalicylsäure*, $HO_2C^1\cdot C_6H_3(OH)^2\cdot S^5O_3H$. Scheidet sich beim Erkalten in Nadeln aus und wird aus wss. Lsg. durch Kochsalz als Natriumsalz quantitativ gefällt, und so von Phenolsulfosäure getrennt. Das Natriumsalz reagiert sauer, wird durch konz. Salzsäure nicht zerlegt; färbt sich in sehr starker Verdünnung noch mit $FeCl_3$ blutrot; die Färbung bleibt nur in Ggw. von viel Salzsäure aus. Beim Erhitzen mit Dimethylanilin und $POCl_3$ giebt es geringe Mengen eines alkalilöslichen blauen Farbstoffs, mit Formaldehyd und h. konz. Salzsäure ein zusammenbackendes amorphes Prod. Durch Phenol und $POCl_3$ entsteht bei 125° *Sulfosalicylphenol*, $C_6H_5\cdot O\cdot OC\cdot C_6H_3(OH)\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_5$. Nädelchen aus A. oder Eg. F. 172—173°. In W. unl., in h. A. wl. $FeCl_3$ färbt braun. — *Sulfosalicyl-β-naphtol*, $C_{10}H_7\cdot O\cdot OC\cdot C_6H_3(OH)\cdot SO_2\cdot O\cdot C_{10}H_7$. B. Wie beim vorigen. Blendend weißes Pulver aus Pyridin durch A. In Pyridin ll., in Eg. swl. — *Sulfosalicylguajakol*, $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot OC\cdot C_6H_3(OH)\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$. B. Wie oben. Nadeln. F. 112—113°. In A. wl. $FeCl_3$ färbt braun.

Im Salol wird das Phenoxyl beim Erhitzen mit primären und sekundären Aminen durch den basischen Rest quantitativ ersetzt. Gewonnen wurden *Salicylanilid* durch Kochen von Salol mit Anilin; *Salicylphenetidid*, F. 140°; *Salicylanisidid*, lange, feine, kugelförmig gruppierte Nadeln aus A.; F. 159—160°; in A. wl. *Salicyldiphenylimid*, $C_6H_4(OH)\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$. Prismen. F. 193°. In A. wl. Löst sich in w. Natronlauge. Nitrithaltige Schwefelsäure löst in der Kälte farblos, beim Erhitzen unter Violettfärbung. — *Salicylphenylhydraxid*, $C_6H_4(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. etwas weniger glatt wie bei den vorigen. Breite Blätter aus A. F. 131°. In W. wl. In SS. kaum l. Reduziert k. FEHLING'sche Lsg. — *Monosalicylbenzidin*, $H_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. B. Aus Salol und etwas mehr als 1 Mol. Benzidin bei 230°. F. über 250°. Liefert mit Natriumnitrit eine unl. Diazoverb., welche mit β-Naphtol zu einem violetten, mit Salicylsäure und Naphtionsäure zu braunen Farbstoffen kuppelt. — *Disalicylbenzidin*, durch überschüssiges Salol gewonnen; ist der Monoverb. ähnlich; scheint mit HNO_2 zu reagieren.

Beim Erhitzen mit komplizierteren Phenolen wird Phenyl glatt durch die Reste der anderen verdrängt; wichtige Methode für die Darst. von Estern der Phenole, die durch $POCl_3$ oder $COCl_2$ angegriffen werden, und der Polyoxybenzole. Man

läßt das freiwerdende Phenol abdestillieren. *Salicyleugenol*, $(HO)^2 \cdot C_6H_4 \cdot (CO)^1 \cdot O^1 \cdot C_6H_3(OCH_3)^3(C_3H_5)^4$. B. Aus Salol und Eugenol bei 190—200°. Kleine Prismen aus A. F. 73°. In A. swl. In konz. Schwefelsäure mit rosenroter Farbe l.; $FeCl_3$ färbt weinrot. — *Salicylguajakol;* Darst. analog; Ausbeute quantitativ. — *Salicyl-β-naphtol*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7$. B. bei 180—200°. Schöne Krystalle aus A. F. 95°. In W. unl. Färbt sich mit $FeCl_3$ braun. — *Salicylcarvakrol*, nicht erstarrendes Öl. — *Salicyl-m-kresol*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus Salol und m-Kresol beim Sieden; Blättchen aus A. F. 170°. In A. wl. — *Salicyl-p-acetamidophenol* („Salophen"), $(HO)^2 \cdot C_6H_4 \cdot (CO)^1 \cdot O^1 \cdot C_6H_4 \cdot (NH \cdot CO \cdot CH_3)^4$. B. Aus Salol u. p-Acetamidophenol bei 200—210°. Krystalle aus A. und etwas Bzl. F. 185°. Die alkal. Lsg. färbt sich an der Luft blau; beim Kochen Spaltung zu Essigsäure, Salicylsäure und p-Amidophenol. $FeCl_3$ färbt violett. — *Monosalicyl-p-amidophenol*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Aus gleichen Molekülen Salol und p-Amidophenol. Nadeln aus sehr verd. A. F. 168—169°. Die ammoniakal. Lsg. wird an der Luft blau. $FeCl_3$ färbt violett. — *Disalicyl-p-amidophenol*, $(HO)^2 \cdot C_6H_4 \cdot (CO)^1 \cdot (NH)^4 \cdot C_6H_4 \cdot O^1 \cdot (CO)^1 \cdot C_6H_4 \cdot (OH)^2$. B. Aus der Monoverb. u. Salol oder aus p-Amidophenol mit 2 Mol. Salol bei 200°. F. 176°. In A. wl. Die alkal. Lsg. verändert sich an der Luft nicht. — *Monosalicylresorcin*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O^1 \cdot C_6H_4 \cdot (OH)^3$. F. 137°. Färbt sich in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ violett, dann braun. — *Disalicylhydrochinon*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O^1 \cdot C_6H_4 \cdot O^4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Aus Hydrochinon und überschüssigem Salol bei 210—250°. Dicke, pfeilspitzartige, charakteristische Blätter aus Eg. F. 150—151°. In Aceton und h. Eg. ll., in h. A. swl. Mit $FeCl_3$ rotbraune Färbung. — *Monosalicylhydrochinon*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O^1 \cdot C_6H_4 \cdot (OH)^4$. B. Aus Salol u. überschüssigem Hydrochinon bei 210—250°. Feine Blättchen aus Essigsäure. F. 96—98°. In Aceton zerfließlich, in Ä. und A. sll., in PAe. wl. Mit $FeCl_3$ Rotbraunfärbung. — Salol reagiert mit Salicylsäuremethylester nicht. — *Disalicylamid*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Aus Salicylamid und Salol bei 215—220°. Lange, hellgelbe Nadeln aus A. F. 200—203°. Färbt sich in A. mit $FeCl_3$ hellbraun. Wird durch Natronlauge hochgelb; beim Kochen Spaltung.

p-Kresotinsäure-β-naphtylester. B. Aus dem Phenylester durch β-Naphtol in der Hitze. Weiße, schimmernde Blättchen. F. 103—104°. In h. A. ll., in Ä., Chlf., Eg., Aceton sll. — *Di-p-kresotinsäureresorcinester*. Kugeln feiner Nadeln aus A. F. 106—107°. — *Di-p-kresotinsäurehydrochinonester*. Lange, büschelförmig geordnete Nadeln. F. 197 bis 198°. In Ä., Aceton und h. Eg. wl., in h. A. swl. Gegen $FeCl_3$ unempfindlich.

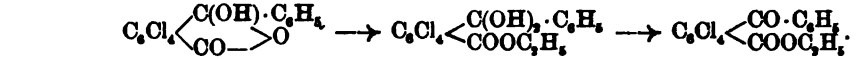
Die *Phenylester* anderer SS. reagieren meist schwierig beim Erhitzen mit Phenolen; nur Zimmtsäurephenylester lieferte z. B. mit Guajakol glatt *Cinnamylguajakol*, F. 121°. Aus *Salol* und *Formaldehyd* entstehen amorphe Produkte. (J. pr. Chem. [2] **61**. 545—53. 23/7.) Rassow.

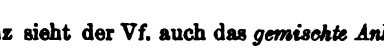
C. Graebe, *Über die technische Dichlorphtalsäure*. Aus einem technischen Prod. isolierte 1887 Le Royer (Liebig's Ann. **238**. 350; C. **87**. 787) eine S., die von der 4,5-Dichlorphtalsäure aus Dichlorxylol verschieden war und für *3,4-Dichlorphtalsäure*, $C_6H_2Cl_2(COOH)_2$, gehalten wurde, weil sie mit A. + HCl einen Monoäthylester gab und in eine Dichlorbenzoylbenzoësäure, $C_6H_2Cl_2(COC_6H_5) \cdot COOH$, sowie weiterhin in ein Dichloranthrachinon, $C_6H_2Cl_2<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$, überführbar war, aus welchem beim Verschmelzen mit Ätznatron Alizarin, $(HO)_{2,4}C_6H_2<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$, hervorging. Da aber das Dichloranthrachinon, welches Kircher aus Tetrachloranthrachinon erhalten hat, obwohl es von dem Le Royer'schen verschieden ist, in der Natronschmelze ebenfalls Alizarin liefert, so war die Annahme einer o-Stellung der beiden Chloratome in der S. Le Royer's nicht mehr sicher gestützt, und in der That hat der Abbau der S. (vgl. das folgende Ref.) jetzt ergeben, daß sie *3,6-Dichlorphtalsäure*

ist. — Die *technische Dichlorphtalsäure* enthält, neben der Dichlorverb., reichliche Mengen Trichlorphtalsäure, sowie auch Spuren von Nitroderivaten, dagegen keine Tetrachlorphtalsäure. Zur Gewinnung der 3,6-Dichlorphtalsäure erhitzt man das technische Prod. behufs Überführung in das Anhydrid auf 160—180°, kocht letzteres eine Stunde mit absol. A., fällt den gewonnenen sauren Ester mit W. aus und krystallisiert denselben mehrfach aus Tetrachlorkohlenstoff, bezw. Chlf. + Lg. um. — Der *3,6-Tetrachlorphtalsäuremonoäthylester*, $C_6H_2Cl_4(COOH)(CO_2C_2H_5)$, dessen B. auf dem angegebenen Wege eine Ausnahme von der V. Meyer'schen Esterifizierungsregel bedeutet (vgl. das zweitnächste Ref.), entsteht auch, wenn man die Säure mit 10 Tln. A. übergießt und unter Eiskühlung HCl einleitet; F. 128—130° unter beginnender Zers.; 100 Tle. Chlf. von 12° l. 13 Tle. Ester, 100 Tle. CCl_4 dagegen nur 0,2; 1 Tl. Ester l. sich in 25 Tln. sd. CCl_4. — Durch Erhitzen auf 200° geht der Ester in *3,6-Dichlorphtalsäureanhydrid*, $C_6H_2Cl_2<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$, über, das bei 191° (korr.) schm. und sich beim Lösen in h. W. zur 3,6-Dichlorphtalsäure aufspaltet. Letztere scheidet sich aus der konz. wss. Lg. in Tafeln ab und beginnt schon unter 100° in das Anhydrid überzugehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2019—23. 23/7. [5/7.] Chem. Inst. d. Univ. Genf.) Stelzner.

C. Graebe u. S. Gourevitz, *Über die 3,6-Dichlorphtalsäure.* Die Konstitution der S., deren Abscheidung aus dem technischen Prod. im voranstehenden Ref. beschrieben ist, wurde durch den Abbau zum p-Dichlorbenzol sichergestellt. — Derivate der 3,6-Dichlorphtalsäure. — Das *Ammoniumsalz des Monoäthylesters*, $C_6H_2Cl_2(COOC_2H_5)(COONH_4)$, bildet sich durch Zufügen von Ammoniak u. Ä. zur alkoh. Lg. des Esters; ll. in W., weniger l. in A.; kl. in Ä. — Das *Ag-Salz*, $C_{10}H_7O_4Cl_2Ag$, liefert beim Erwärmen mit Jodäthyl den *Diäthylester*, $C_6H_2Cl_2\cdot(COOC_2H_5)_2$; Krystalle aus 50%igem Alkohol; F. 60°. — *3,6-Dichlorphtalanil*, $C_6H_2Cl_2<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N\cdot C_6H_5$, aus dem Anhydrid durch Erhitzen mit Anilin; Nadeln aus A.; F. 191°. — Beim Einleiten von NH_3 in das geschm. Anhydrid, sowie beim Erhitzen des Abdampfrückstandes ammoniakal. Lagg. des sauren Äthylesters auf 240 bis 250° entsteht das *3,6-Dichlorphtalimid*, $C_6H_2Cl_2<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$; Nadeln aus Alkohol; F. 242°. — Durch Erhitzen mit Natronlauge bis zur Lg. und Erwärmen mit Na-Hypobromit geht aus dem Imid die *3,6-Dichloranthranilsäure*, $C_6H_2Cl_2(NH_2)COOH$, hervor; Nadeln; F. 142°; in organischen Solvensien und h. W. ll.; das Chlorhydrat ist wenig beständig; gemäfs der V. Meyer'schen Regel durch AA. + HCl nicht esterifizierbar. — Beim Erhitzen auf 230—240° zerfiel die Aminosäure in CO_2, u. bei 50° schm. *2,5-Dichloranilin*, $C_6H_2Cl_2\cdot NH_2$, dessen Acetylderivat den F. 132° zeigte. — Durch Entamidieren wurde aus der Base *p-Dichlorbenzol*, $C_6H_4Cl_2$, vom F. 53 bis 54° u. aus der Dichloranthranilsäure *2,5-Dichlorbenzoësäure*, $C_6H_2Cl_2\cdot COOH$ (Nadeln aus W.; F. 151—153°) gewonnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2023—26. 23/7. [5/7.] Chem. Inst. d. Univ. Genf.) Stelzner.

C. Graebe, *Über Esterbildung in der Phtalsäuregruppe.* Als Ausnahmen von der *V. Meyer'schen Esterifizierungsregel* waren bisher die Tetrahalogenphtalsäuren bekannt; diesen lassen sich jetzt die *3,6-Dichlorphtalsäure*, *3,6-Dichlorbenzoylbenzoësäure* und *Tetrachlorbenzoylbenzoësäure* anreihen. Dafs diese SS. schon in der Kälte mit A. + HCl Ester geben, ist bei der Dichlorphtalsäure mit V. Meyer und Wegscheider auf die B. des Anhydrids zurückzuführen, welches dann durch A. zu sauren Estern aufgespalten wird. — Bei den gechlorten Benzoylbenzoësäuren wird man dagegen annehmen dürfen, dafs dieselben in der tautomeren Form als Oxyphtalide in Rk. treten; z. B.:

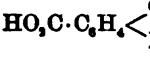


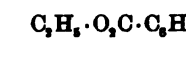
Als eine analog konstituierte Substanz sieht der Vf. auch das *gemischte Anhydrid der Benzoylbenzoë- und Essigsäure* an, dem er die Formel  beilegt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2026—28. 23/7. [5/7.] Chem. Inst. d. Univ. Genf.)

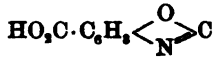
STELZNER.

Oskar Zahn, *Zur Kenntnis der o-Amidosalicylsäure. o-Amidosalicylsäure*, $C_6H_3 \cdot (NH_2)^3(OH)^2 \cdot (CO_2H)^1$. Darst. Aus o-Nitrosalicylsäure durch Zinnchlorür in der Hitze, Entzinnen mit H_2S und Abscheidung des Chlorhydrats mit konz. Salzsäure; aus dessen alkal. Lsg. fällt Essigsäure die freie S. F. 235° unter Zers. In A. fast unl. Die h. wss. Lsg. reduziert FEHLING'sche Lsg. und $AgNO_3$. Oxydiert sich beim Aufbewahren. Chlorhydrat, farblose Krystalle; F. 250°. — *o-Diazosalicylsäure*, $C_7H_4O_3N_2 = HO_2C \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} O \\ N \end{matrix} \rangle N$. B. Aus o-Amidosalicylsäure durch $NaNO_2$ und Eg. Schöne, gelbe, glänzende Nadeln aus Aceton. Zers. bei 155°. Wird von h. Lösungsmitteln zers. Ammon- und Silbersalz sind leicht zersetzlich. — *o-Salicylsäureazoresorcin*, $C_{13}H_{10}N_2O_5 = HO_2C \cdot C_6H_3(OH) \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_2$. B. Aus o-Diazosalicylsäure und Resorcin. Tief dunkelrot. Fast in allen Mitteln unl. Bei 300° noch nicht geschmolzen. $NH_4 \cdot C_{13}H_{10}O_5N_2$; dunkelroter Nd. aus A. durch Ä.; in A. u. W. wl., in Aceton u. Ä. unl. — *o-Hydrazonsalicylsäurebrenztraubensäure*, $HO_2C \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot N \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$. B. Durch Reduktion der Diazosalicylsäure mit Zinnchlorür und Umsetzung der unbeständigen o-Hydrazinsalicylsäure mit Brenztraubensäure. Schwach gelbliches Krystallmehl aus A. F. 205°.

Formyl-o-amidosalicylsäure, $HO_2C \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CHO$. B. Aus o-Amidosalicylsäure durch sd. Ameisensäure. Graue Nadeln aus W. Zers. bei 215°. In A. wl. Färbt sich mit $FeCl_3$ violett. — *Amidoessigsalicylsäure*, $HO_2C \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Durch Eintragen von Amidosalicylsäure in geschmolzene Monochloressigsäure. Krystallblättchen aus A. F. 220°. In W. sl. Färbt sich mit $FeCl_3$ violett. Beim Schmelzen entsteht das Anhydrid $C_9H_7O_4N$, durch Chlorwasserstoff u. A. dessen Ester $C_9H_9O_4N \cdot C_2H_5$. $Ag_2 \cdot C_9H_7O_4N$; B. aus dem Ammoniaksalz. — *Amidoessigsalicylsäureanhydrid*, $C_9H_7O_4N$ = (I.) B. Beim Eintragen von o-Amidosalicylsäure in sd. Monochloressigsäure. Weiße Krystallnädelchen aus verd. Alkohol. F. 174—175°. In W. wl. Färbt sich mit $FeCl_3$ nicht. — *Amidoessigsalicylsäureäthylesteranhydrid*, $C_{11}H_{11}O_4N$ = (II.) B. Aus Amidoessigsalicylsäure oder ihrem Anhydrid durch HCl und A. Weiße Krystallmasse aus A. F. 231°. Bei der Verseifung entsteht das Anhydrid. — *Äthenyl-o-amidosalicylsäure*, $C_9H_7O_2N$ = (III.)

I. 

II. 

III. 

B. Aus o-Amidosalicylsäure durch sd. Essigsäureanhydrid. Farblose Krystalle aus Eg. F. 245°; in A. wl., in Ä. unl. Reagiert nicht mit $FeCl_3$. $NH_4 \cdot C_9H_6O_3N$. — *Harnstoffdisalicylsäure*, $C_{15}H_{12}O_7N_2 = CO(NH \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot CO_2H)_2$. B. Durch Einleiten von Phosgen in die alkal. Lsg. von Amidosalicylsäure u. Versetzen mit Essigsäure. Mikroskopische Kryställchen aus W. F. über 300°. In Ä., Lg., Bzl. unl., in A. wl. Färbt sich mit $FeCl_3$ violett. — *o-Carboxäthylamidosalicylsäure*, $HO_2C \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Amidosalicylsäure u. Chlorkohlensäureester beim Schütteln mit Sodalsg. Weiße Täfelchen aus A.-Bzl. F. 155°. In Ä., A., Aceton ll., in Bzl., Lg. wl., in W. unl. Liefert beim Kochen mit Natronlauge das *Anhydrid*

der *o-Carboxäthylamidosalicylsäure*, $HO_2C \cdot C_6H_3 < \overset{O}{NH} > CO$. Weifse Kryställchen aus verd. A. F. über 300°. In A. all., in W., Bzl., Lg. wl. — *Benzolsulfon-o-amidosalicylsäure*, $HO_2C \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus Amidosalicylsäure u. Benzolsulfochlorid in schwach alkal. Lsg. Farblose, kleine Säulchen aus A.-Bzl. F. 194°. In A. ll., in Ä., Aceton, Bzl., Lg. wl., in W. unl.

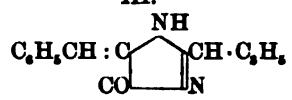
o-Uramidosalicylsäure, $HO_2C \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus salzsaurer o-Amidosalicylsäure und Kaliumcyanat in w. W., Ausfällen mit verd. Salzsäure. Krystalle aus W. Zers. bei 215°. In A. wl.; in Bzl., Ä., PAe. wl. $FeCl_3$ färbt violett. — *Allylthioharnstoffsalicylsäure*, $HO_2C \cdot C_6H_3(OH)NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_3H_5$. B. Aus salzsaurer Amidosalicylsäure und Allylsenföl durch Pyridin beim Stehen; Ausfällen mit verd. Schwefelsäure. Wasserhelle, derbe Krystallsäulchen aus A.-Bzl. F. 156°. In Ä. u. Aceton all., in A. ll., in h. Bzl. u. Lg. l., in W. unl. Wird durch sd. W. in Amidosäure u. Senföl gespalten. — *Phenylthioharnstoffsalicylsäure*, $HO_2C \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Dem vorigen analog mit Phenylsenföl. Derbe, weifse Krystallbüschel aus Bzl. Zers. bei 263°. In Ä. und A. all., in h. Bzl. u. Lg. l., in W. unl. Wird durch sd. W. gespalten.

Aldehyde reagieren mit o-Amidosalicylsäure leicht unter Wasseraustritt; die Prodd. sind aber swl. u. schwer zu reinigen, z. B. die rotgefärbte Methylen-o-amidosalicylsäure. *Benzyliden-o-amidosalicylsäure*, $HO_2C \cdot C_6H_3(OH) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. B. Aus salzsaurer o-Amidosalicylsäure beim Schütteln mit Benzaldehyd in alkoh. Lsg. Gelbes Krystallmehl aus A. F. über 300°. In W. unl.; in Bzl., Lg., Aceton u. Ä. swl.; in A. wl. $NH_4 \cdot C_{14}H_9O_3N$; gelbe Krystalle aus A. — *o-Oxybenzyliden-o-amidosalicylsäure*, $HO_2C \cdot C_6H_3(OH) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Durch Salicylaldehyd in h. A. Intensiv gelbe Abscheidung. F. 207°. Wird durch sd. W. und sd. A. gespalten. $NH_4 \cdot C_{14}H_9O_4N$; gelbe Krystalle aus A. (J. pr. Chem. [2] **61**. 532—44. 23/7. Dresden. Org. Lab. der Techn. Hochsch.) RASSOW.

E. Erlenmeyer jun., *Zur Kenntnis der α-Amidosäuren*. Vf. hat früher die Einw. von Ammoniak auf Benzoylamidozimmtsäure (I.) studiert u. gezeigt, dafs deren Prodd.: Phenylalanin und Phenylessigsäure durch eine intermediäre B. von Phenylbrenztraubensäure sich erklären lassen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2976; C. **98**. I. 379). In der vorliegenden Arbeit beschäftigt er sich mit der Einw. von Ammoniak, Anilin und Piperidin auf das *Anhydrid der Benzoylamidozimmtsäure* (II.). Beim Erwärmen des Anhydrids mit alkoh. NH_3 und nachherigem Zusatz von W. bildet sich eine Verb. $C_{18}H_{14}O_2N_2$; farblose Nadeln, F. 168°, l. in h. A., W., Eg., wl. in Bzl., kaum l. in Ä. u. Lg. Ebenso erhält man bei Verwendung von *Anilin* eine Verb. $C_{22}H_{18}O_2N_2$ (Nadeln, wl. in h. A., Chlf. und Bzl., l. in Eg., unl. in W., Ä. und Lg. F. 138°) u. bei Verwendung von *Piperidin* eine Verb. $C_{21}H_{22}O_2N_2$ (farblose Krystalle, fast unl. in W., Ä., Lg., wl. in Bzl., ll. in Chlf. und Eg. F. 178°). Es vereinigt sich also 1 Mol. des gelb gefärbten Anhydrids mit 1 Mol. der Base zu einer farblosen Verb.

I. $C_6H_5CH : CH \cdot COO$ (NH·CO·C_6H_5)

II. $C_6H_5CH : C(—N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO$

III. 

(gerade wie mit 1 Mol. H_2O zu der farblosen Benzoylamidozimmtsäure), und Vf. betrachtet die Verbb. deshalb als das Amid, Anilid und Piperidid der Benzoylamidozimmtsäure (I.).

Diese Verbb. widersetzen sich der Einw. von Alkalien und SS. sehr energisch, lassen sich aber durch starke Natronlauge zers. Dabei entsteht aus dem Amid neben

etwas NH_3, Benzaldehyd und Benzoylamidozimmtsäure eine *neutrale Verbindung* $C_{16}H_{11}ON_2$, F. 270°, gelbe Nadeln, l. in warmer Natronlauge u. in Sodalsg., unl. in W. und Ä., wl. in Bzl. und Chlf., l. in Eg. Der Analyse zufolge ist sie durch Austritt eines Mol. H_2O aus dem Amid der Benzoylamidozimmtsäure entstanden, wodurch die B. eines ringförmig geschlossenen Körpers wahrscheinlich gemacht wird, dessen Löslichkeit in Alkalien auf die Gruppe der Glyoxaline hindeuten würde, dem etwa Formel III. oder eine ähnliche Formel zukommen würde. Die Rückverwandlung des Amids in das Anhydrid gelingt, leichter als mit Natronlauge, durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid oder durch Kochen mit Chinolin.

Das Anilid und Piperidid geben, mit Essigsäureanhydrid erhitzt, gleichfalls teilweise das Anhydrid; dabei entstehen aus dem Piperidid zwei noch nicht näher charakterisierte Verbb. Diese Rkk. ließen Vf. Zweifel hegen an der von ihm den inneren Anhydriden der Säuren $-CH{=}C{<}^{NHCOR}_{COOH}$, früher zugeschriebenen Konstitution $-CH{=}C(-N(-COR)-CO)$ (I.) und in anbetracht dessen, daß Säureamide auch in ihrer tautomeren Form $R{\cdot}C{<}^{NH}_{OH}$, reagieren können, zieht er für das Anhydrid der Benzoylamidozimmtsäure die Formel $C_6H_5CH{=}C(-O-CO)-N{=}C-C_6H_5$ in Erwägung, welche allen Umsetzungen desselben ebenso gut Rechnung trägt, zugleich aber mit der Laktonbildung der Ketonsäuren in Parallele tritt und bei der Tendenz zur B. fünfgliedriger Ringe manches für sich hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2036—41. 23/7. [21/7.].) RUFF.

F. J. Moore, *Über Abspaltung einer Sulfogruppe durch reduzierende Agenzien.* Läßt man eine alkoh. *p-Sulfoximmtsäurelösung* mit amalgamierten Aluminiumspänen 12 Stdn. stehen, so erhält man 25% der Theorie an *Hydroximmtsäure*, $C_6H_5{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$; kürzt man die Dauer der Rk. auf 2—3 Stdn. ab, so findet man nur *Zimmtsäure*, $C_6H_5{\cdot}CH:CH{\cdot}COOH$. Die Herausspaltung der Sulfogruppe geht also der Hydrierung der Seitenkette voran. Die Rk., welche bei der Benzolsulfosäure versagte, ist bekanntlich in der Naphtalinreihe — zuerst wohl von P. FRIEDLÄNDER — bereits in zahlreichen Fällen mit Erfolg durchgeführt worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2014—15. 23/7. [Mai.] Boston.) STELZNER.

Ernst Erdmann und **Hugo Erdmann**, *Zur Kenntnis des Neroliöles.* Auf die Prioritätsreklamtion WALBAUM's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1512; C. **99**. II. 124) über die Entdeckung des Vorkommens von *Anthranilsäuremethylester* im Neroliöl antworten die Vf., daß die „erste, zur Veröffentlichung bestimmte Beschreibung" jenes Vorkommens sich in ihrer Patentanmeldung E. 5958 vom 28. Mai 1898 u. nicht im Aprilbericht 1899 der Firma SCHIMMEL & Co. findet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2061—62. 23/7. [12/7.] Halle a. S.) STELZNER.

Hugo Kauffmann, *Isomeriezahlen beim Naphtalin.* Die vor kurzem von REY (S. 334) gegebene Berechnung der Anzahl isomerer Naphtalinderivate ist in ähnlicher Weise schon 1894 von FULDA (vgl. NOELTING, Mon. scient. [4] **8**. I. 178; C. **94**. I. 774) durchgeführt worden. Im gleichen Jahre berichtete auch der Vf. in der „Société de Chimie" zu Genf über die mathematische Einkleidung dieser Zahlen, und neuerdings hat er in der Ztschr. f. angew. Ch. **1900**. 209 dasselbe Thema nochmals behandelt. — Es sei $F(n)$ eine Funktion von n, welche die Eigenschaft habe, für jeden nicht ganzzahligen oder nicht positiven Wert von $n = \infty$ zu werden; für jeden ganzzahligen oder positiven Wert von n wird dann:

$$F(n) = n(n-1)(n-2)(n-3)\cdots 3\cdot 2\cdot 1 = n!$$

Bezeichnet man mit A, B, C etc. einwertige Atome oder Radikale, mit n_h die H-Atome, mit n_a die Anzahl von A, mit n_b die von B etc., so läfst sich die Zahl Z der isomeren Naphtalinderivate der Formel $C_{10}Hn_hAn_aBn_b$ durch die Gleichung:

$$Z = \frac{1}{4}\,\frac{8!}{F(n_h)\cdot F(n_a)\cdot F(n_b)\cdot\cdots} + \frac{3}{4}\,\frac{4!}{F\left(\frac{n_h}{2}\right)\cdot F\left(\frac{n_a}{2}\right)\cdot F\left(\frac{n_b}{2}\right)}$$

ausdrücken. — Die aus dieser Formel sich ergebenden Zahlen stimmen mit denen von Rey überein. — Die von Rey noch berechneten Zahlen, welche angeben, wie viel verschiedene Substitutionsprodd. für den Fall möglich sind, dafs acht verschiedene Elemente oder Atomgruppen sich an der betreffenden Substitution beteiligen, lassen sich mit Hilfe des Faktors $Z^1 : Z$ finden, in welchem Z^1 die Anzahl dieser Substitutionsprodd. sei. Die Formel:

$$\frac{Z^1}{Z} = \frac{8!}{n_1!\ n_2!\cdot\cdots\cdot(8-n_1-n_2\cdots)!}$$

giebt dieselben Zahlen, wie sie Rey berechnet hat. — Mit Hilfe der Funktion $F(n)$ lassen sich noch andere Isomeriezahlen, z. B. des Benzols, sowie Verbb. mit offener Kette berechnen. Der Vf. wird hierüber mit B. Hell später berichten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2131—34. 23/7. [12/7.] Lab. f. allgem. Chemie. Stuttgart.) Stelzner.

Wilhelm Vaubel, *Über die Abspaltung, bezw. den Ersatz der Sulfogruppen in Naphtalinderivaten durch nascierendes Chlor.* In Benzolderivaten läfst sich die Sulfogruppe in der o- und p-Stellung zur orientierenden HO- oder NH_2-Gruppe durch nascierendes Brom ersetzen. Gleiche Verss. mit Naphtol- oder Naphtylaminsulfosäuren verliefen negativ, dagegen läfst sich bei einigen Sulfosäuren die Sulfogruppe durch nascierendes Chlor ersetzen, und zwar beim Kochen der wss. Lsg. mit HCl und konz. Chloratlsg.

Die Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren zeigen hierbei ein dreifaches Verhalten. Die I. Klasse umfafst solche, bei denen sich eine Sulfogruppe in o- oder p-Stellung zur OH- oder NH_2-Gruppe befindet, und also aus diesem Grunde eine Abspaltung eintritt. Sulfogruppen, welche nicht in demselben Kern substituiert sind, in dem sich die OH- oder NH_2-Gruppe befindet, scheinen unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen durch Chlor nicht vertretbar zu sein. Bei einer II. Klasse könnte zwar die Abspaltung der Sulfogruppe in o- und p-Stellung stattfinden, tritt aber aus noch näher zu erforschenden Gründen nicht ein. Es sind dies folgende SS.:

NH_2	SO_3H	SO_3H
1	4	8
1	2	7
OH	SO_3H	SO_3H
1	4	8

Eine III. Klasse von Säuren läfst direkt durch die Stellung der Sulfogruppe zum OH und NH_2 vermuten, dafs keine Abspaltung eintritt, was auch durch den Vers. bestätigt wurde:

NH_2	1	1	1	2	2		
SO_3H	8	3	3	5	6	6	0
SO_3H	0	7	8	0	8	6	8
OH						2	2.

(Z. f. angew. Ch. **1900**. 686—87. 10/7. Darmstadt. Techn. Hochschule.) Woy.

H. M. Gordin, *Über die Alkaloide von Ceanothus americanus.* (Vorläufige Mitteilung.) Das *Ceanothin* von GERLACH, ein in W. fast unl. Alkaloid, ist nach Vf.'s Krystallisationsversuchen und Schmelzpunktsbestimmungen ein Gemenge einer in Ä. l. und einer in Ä. unl. Verb. Vf. beabsichtigt, dasselbe eingehend zu untersuchen. (Pharmac. Review **18**. 266—68. Juni. Milwaukee.) RUFF.

Analytische Chemie.

Yvon, *Glykosimeter.* Vf. hat seinen Halbschattenapp. zur optischen Bestimmung des Harnzuckers so abgeändert, daſs er nicht mehr, wie bisher, nur für monochromes Licht, sondern für Licht jeder beliebigen Quelle brauchbar ist. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 243—44. 15/7.) WOY.

Arthur P. van Gelder, *Die Analyse von Salpetersäure und gemischter Säure.* Um den Gehalt an NO_2 (niederen Oxyden) und verfügbarer HNO_3 in Salpetersäure und gemischter Säure zu bestimmen, werden am besten 10 ccm der S. auf 1000 ccm verd., worauf erst in 100 ccm mit $^1/_5$ n. Alkali die Gesamtsäure und alsdann in 100 ccm mit $^1/_{10}$ n. Permanganat der NO_2-Gehalt bestimmt wird. Bei gemischter S. ist es natürlich nötig, durch wiederholtes Eindampfen mit W. alle HNO_3 auszutreiben, um im Rückstand die Schwefelsäure bestimmen und von der oben bestimmten Gesamtsäure in Abzug bringen zu können. — Die mit Permanganat in der wie oben verd. S. ermittelte Menge NO_2 entspricht nur der Hälfte der ursprünglich vorhanden gewesenen, nach der Gleichung: $2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$ — die andere Hälfte wird als Gesamtsäure mit titriert, dies ist bei der Berechnung in Betracht zu ziehen, wenn eine gleichmäſsige Bewertung dieser Säuren möglich sein soll. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 508—9. 30/6. [25/5.] New-York.) RUFF.

H. Mennicke, *Kritische Studien über die wichtigsten Reagenzien zum Nachweis der salpetrigen Säure im Wasser.* (Vgl. ERDMANN, Z. f. angew. Ch. **1900**. 33; C. **1900**. I. 433. ROHMIJN, Chem.-Ztg. **24**. 145; C. **1900**. I. 689. MENNICKE, Z. f. angew. Ch. **1900**. 235; C. **1900**. I. 733. SPIEGEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 639; C. **1900**. I. 833.) Vf. bespricht die zum qualitativen Nachweis, wie zu einer kolorimetrischen Bestimmung der salpetrigen S. verwendeten Reagenzien. Zinkjodid- und Kaliumjodidstärkelsg. wird zu sehr von anderen, oxydierend oder reduzierend wirkenden Stoffen beeinfluſst, um zuverlässig sein zu können. Das RIEGLER'sche Reagens leidet an zu starker Fluoreszenz und ist sehr leicht zersetzlich. Beim GRIESS'schen Reagens liegen bereits verschiedene Abänderungen seiner Zus. vor, von denen die wichtigsten angeführt werden. Vf. wandte die LUNGE-WOLFF'sche Modifikation (0,1 g festes α-Naphtylamin, 5 ccm Eg. 0,1 g Sulfanilsäure in 200 ccm W. gelöst) an. Das GRIESS'sche Reagens ist schlecht haltbar, leidet ebenfalls an der Fluoreszenz, ferner an der Schwerlöslichkeit des gebildeten Farbstoffes.

Nach Vf.'s Überzeugung übertrifft das ERDMANN'sche Reagens, namentlich in seiner neuesten Form bei Verwendung von p-Amidobenzoësäureester statt der Sulfanilsäure, alle anderen Reagenzien. Es ist bis 1 : 2000 Millionen (auf $NaNO_2$) empfindlich, das Jodkaliumstärkereagens bei 3 Min. Wartezeit bis 1 : 200, das GRIESS'sche bis 1 : 400, das RIEGLER'sche bis höchstens 1 : 200 Millionen. Bei der kolorimetrischen Bestimmung der N_2O_3 ist der Farbenton in Abwässern mehr heliotrop, bei reinen Wässern dagegen wein- bis bordeauxrot. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 711—19. 17/7.) WOY.

H. Pellet, *Zur Bestimmung der Phosphorsäure als Ammonphosphormolybdat oder durch Alkalimetrie.* Anknüpfend an die Veröffentlichung von NYSSENS (Bulletin de L'Association belge des chimistes **1900**. No. 3—4) weist Vf. auf seine zahlreichen

Arbeiten über den gleichen Gegenstand hin. Er hält die Titration des Ammonphosphormolybdats für nicht so zuverlässig, wie dessen Wägung. (Ann. Chim. anal. appl. 5. 244—48. 15/7.) Woy.

Thos. S. Barrie, *Eine neue Bestimmungsweise von Jodkalium.* Ca. 0,5 g KJ werden in einem Scheidetrichter in 20 ccm W. gel. mit je 10 ccm einer 5%ig. Kaliumdichromatlsg. und Schwefelsäure (1 : 10) 3—4 Minuten stehen gelassen, mit 60 ccm Toluol kräftig ausgeschüttelt, die wss. Schicht abgelassen, das Toluol mehrfach mit W. gewaschen, die vereinigten wss. Teile abermals mit Toluol ausgeschüttelt. Das Toluol wird schliefslich mit ca. 35 ccm $^1/_{10}$ Thiosulfat durchgeschüttelt, die Thiolsg. abgelassen, mehrfach nachgewaschen und der Überschufs des Thiosulfats mit Jodlsg. zurücktitriert. Die Methode dient zur Bestimmung von KJ neben Chloriden und Bromiden. (Pharm. Journ. [4] **11**. 58. 21/7.) Woy.

H. Mennicke, *Zur Analyse der Blei- und Zinnerze, sowie der wichtigsten Blei- und Zinnpräparate und deren Handelsprodukte.* (S. 287.) Bei der Bestimmung von Bleichromat geht die Reduktion mit 20 ccm HCl 1 : 3 u. 0,5 g sehr feinkörnigem Zink schnell vor sich. Die direkte Wägung des Bleischwammes in einer Platinschale giebt durch Einschliefsen zu hohe Zahlen. Man löse in einem Bechergläschen und stelle gegen Ende einen Platinstab in den Bleischwamm, zerteilt dann das Blei gut, filtriert schnell ab und wäscht mit 20 ccm HCl 1 : 5, W., A. und trocknet 1 Stunde in Leuchtgasatmosphäre bei 100° C. Ebenso zu untersuchen sind Chromgelb, Chromrot, Chromorange u. Rotbleierz. In Chromfarben mit Zusätzen wird der Bleischwamm in Salpetersäure gel. und als Sulfat bestimmt. Molybdänsaures Blei (Molybdänbleierz, Gelbbleierz, Wulfenit) wird in einer Platinschale mit Zink u. konz. HCl auf dem Wasserbade reduziert, Pb u. Mo_2O_3 filtriert, in Salpetersäure gelöst, Blei als Sulfat bestimmt, im Filtrat das Molybdän durch Oxydation des Mo_2O_3 zu MoO_3 vermittelst Chamäleonlsg. bestimmt, event. nach nochmaliger Reduktion des Sesquioxydes. Das Reduktionsverf. ist auch anwendbar zur Bestimmung des Bleies im säureunl. Teil von Schwefelkies, in Bleistein, in der durch Schmelzen mit Soda aufgeschlossenen Bleischlacke.

Der Vers., Zinnkies (Stannin) direkt durch Reduktion mit Zink und HCl aufzuschliefsen, mifslang, auch bei Behandlung des abgerösteten Zinnkieses werden zu niedrige Zahlen gefunden. Bessere Resultate erhielt Vf. nach Extraktion des totgerösteten Kieses mit HCl oder nach Glühen des mürbe gebrannten und abgerösteten Zinnkieses mit Holzkohle. (Z. öffent. Ch. **6**. 245—55. 15/7. Harburg.) Woy.

C. Kippenberger, *Zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide mittels titrierter Jodlösung.* Vf. bespricht die letzte Entgegnung von Scholtz (S. 214), die er an der Hand von Litteraturnachweisen für sachlich nicht richtig erklärt, und hält seine eigenen Schlufsfolgerungen in jedem Punkte aufrecht. (Pharm. Ztg. **45**. 539 bis 540. 14/7.) Woy.

Marion und **Manget**, *Verbesserungen des Verfahrens Fleurent zur Bestimmung des Glutens im Mehl.* Fleurent hat 1899 in den Mitteilungen des Landwirtschaftsministeriums ein neues Verf. zur Bestimmung des Klebers angegeben. 33,33 g Mehl werden ausgeknetet, in einer mattgeschliffenen Glasschale vorsichtig mit 70%ig. A. verrieben, der 0,3% KOH enthält. Die M. wird im Ganzen mit genau 80 ccm des laugehaltigen A. in einen 150 ccm Kolben mit eingeschliffenem Stöpsel übergespült, mit reinem A. von 70% nachgewaschen und nach Zusatz einiger Glasperlen tüchtig geschüttelt. Dann wird die Lauge mit CO_2 gesättigt, mit A. zur Marke gefüllt, 50 ccm des Filtrates bei 100—105° getrocknet, vom Gewicht die berechnete Menge Kalicarbonat abgezogen und an dem Gewichte des so ermittelten Gliadins der Kleber berechnet.

Vf. hat dieses Verf. verbessert, er wägt zunächst den lufttrocknen Knetrückstand, schüttelt ihn dann in einem dickwandigen Glase mit genau 80 ccm des FLEURENT'schen Alkoholgemisches erst nach Zugabe mehrerer Glaskugeln von 1 ccm Durchmesser, dann noch einiger Glasperlen 15—20 Minuten lang, bringt die trübe Fl. durch einen Trichter in einen Glaskolben, dessen enger Hals von 200—210 ccm in $^1/_{10}$ geteilt ist, und wäscht Schüttelgefäfs und Trichter mit genau 120 ccm 70%ig. A. nach. Der Überschufs über 200 ccm giebt das Volum des Klebers. Von der Fl. werden 50 ccm eingedampft, bei 100—105° getrocknet, auf das Gesamtvolum umgerechnet, woraus man nach Abzug der KOH die Klebertrockensubstanz erhält. Der Rest der Fl. wird mit CO_2 gesättigt, filtriert, in 50 ccm des Filtrats das Gliadin, wie oben, bestimmt und durch Multiplikation mit vier seine Gesamtmenge erhalten. Die für KOH u. K_2CO_3 nötigen Abzüge werden durch Abdampfen direkt bestimmt. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 249—52. 15/7. Biskuitfabrik Lefebre-Utile.) WOY.

Em. Viard, *Die Bestimmung des Extraktes in Weinen, welche durch Alkohol stumm gemacht sind.* WOLFF schlägt (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 113; C. **1900**. I. 1109) vor, die Bestimmung des Extraktes erst nach Vergärung des Zuckers vorzunehmen. Die von ihm mitgeteilten vergleichenden Extraktbestimmungen vor und nach der Vergärung zeigen auffälligerweise teils eine Zunahme, teils aber eine Abnahme des zuckerfreien Extraktes, während lediglich eine Zunahme zu erwarten war. Denn bei der Gärung würden auf 100 Tle. Zucker etwa 3 Tle. Glycerin, 0,64 Tle. Bernsteinsäure und 1,00 Tle. Cellulose, Fett u. a. gebildet, so dafs unter Berücksichtigung von Verdunstungsverlusten auf mindestens 3 g Zunahme zu rechnen war.

Vf. glaubt, die Ursache der Schwankungen in dem ermittelten Extrakt ebenfalls nur auf Fehler bei der Zuckerbestimmung zurückführen zu müssen, die aber bei genauer Innehaltung der in Vf.'s Buch „Traité général de la Vigne et des Vins" S. 487, gegebenen Fällungsvorschriften vermieden werden. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 252—54. 15/7.) WOY.

A. Rau, *Über neuere Verfälschungen des gemahlenen Pfeffers.* Die Verfälschung des gemahlenen schwarzen u. weifsen Pfeffers scheint in letzter Zeit wieder in ganz bedeutendem Umfange betrieben zu werden. Diese gefälschten Pfeffer sind sowohl in bezug auf ihr Aussehen als auch betreffs ihres Gehaltes an Mineralbestandteilen selbst den besten Handelssorten des ohne fremde Zusätze vermahlenen Pfeffers überlegen. Von schon bekannteren Zusätzen stellte Vf. im Laufe des letzten Jahres fest: Wachholderbeeren, Hirsekleie und Mais. Neu ist die Verfälschung mit den von der Mohnölbereitung herrührenden Preſskuchen des Mohnes. Während der Kern des Mohnsamens nichts Charakteristisches bietet, zeigt die Samenschale eine eigentümliche Zellenart, mittels deren man mit absoluter Sicherheit den Nachweis des Mohnsamens im Pfeffer erbringen kann. Diese Zellen sind ziemlich regelmäfsig sechseckig, schliefsen ohne Zwischenräume aneinander und haben eine eigenartig verdickte Wandung, die bei starker Vergröfserung wie aus lauter einzelnen Strichen bestehend erscheint. Bei richtiger Einstellung des Mikroskops erscheint der ganze Raum der Zelle von lauter parallelen feinen Strichen durchzogen. Am deutlichsten tritt die Struktur der Zellen zu Tage, wenn man das Objekt etwa zwei Tage zur Aufhellung in Chloralhydratlsg. gelegt hat. (Z. öffent. Ch. **6**. 243—45. 15/7. [27/6.] Hanau.) WOY.

Georg Gregor, *Beiträge zur Untersuchung des Paprika.* Die von JONSCHER (Chem.-Ztg. **23**. 433) angeregte Frage, ob die Paprikapflanze aus dem Boden erhebliche Mengen Baryt aufzunehmen im stande sei, hat Vf. durch Kulturverss. zu lösen gesucht und gefunden, dafs die Paprikapflanze aus einem Boden, der Barium- und Bleisalze enthält, von diesen nichts aufnimmt, u. dafs aus einem Vorhandensein dieser Metallverbb. in der Asche der Früchte auf eine absichtliche Beimengung derselben

geschlossen werden darf. Bei seinen Kulturpflanzen hat Vf. verhältnismäfsig hohe Aschengehalte gefunden, die ihn veranlafsten, der Frage über die Höhe der Asche verschiedener Paprikasorten näher zu treten. Die Litteraturangaben schwanken in dieser Beziehung sehr, es werden 5%, 6%, von VEDRÖDI 9% als höchst zulässiger Aschengehalt angenommen. Vf. will die Zahl bis 10% erhöht wissen und fafst das Ergebnis seiner Unterss. dahin zusammen, dafs aus einem erhöhten Aschengehalt allein noch nicht auf eine Verfälschung der Paprikapulver geschlossen werden darf, dafs vielmehr durch mikroskopische Unters. festzustellen ist, ob das Paprikapulver fremde Beimengungen enthält. In zweifelhaften Fällen mufs die Bestimmung der Menge des in verd. Salzsäure unl. Teiles der Asche u. die qualitative Unters. dieses Rückstandes sowohl, als auch der salzsauren Lsg. vorgenommen werden. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **3**. 460—71. Juli. Chem. Lab. der k. k. Univ. Czernowitz.) WOY.

Ferdinand Blumenthal, *Zur Methode der Hippursäurebestimmung.* Der Nachweis von Hippursäure im menschlichen Harn geschah bisher nach der BUNGE-SCHMIEDEBERG'schen Methode. Aufser Umständlichkeit, die der Methode innewohnt, besitzt dieselbe auch verschiedene Schwierigkeiten, die mit gröfseren Fehlerquellen verbunden sein können. Vf. wendet daher ein Verf. an, das sich an das SALKOWSKI'sche anschliefst und wie folgt ausgeführt wird: 300 ccm Harn werden nach dem Alkalisieren mit Soda zur Trockne verdampft; der Rückstand wird zweimal mit je 150 ccm 96%igem A. auf erwärmtem Wasserbade ausgezogen, filtriert und das Filtrat verdunstet. Den Sirup löst man in ca. 50 ccm W., säuert mit ca. 10 ccm 20—25%iger HCl oder H_2SO_4 an und schüttelt mit je 200 ccm Ä., der 20 ccm 96%igen A. enthält, aus; den äth. Auszug wäscht man einmal mit (ca. 75 ccm) dest. W. und destilliert den Ä. ab. Das Ausschütteln mit Ä. wird im ganzen viermal wiederholt. Die Destillationsrückstände werden in 20 ccm dest. W. gel. u. in einen KJELDAHL-Kolben gebracht. (Enthalten sie viel Farbstoff, so wird ihre Lsg. im Schütteltrichter mit 15 ccm Chlf. ausgeschüttelt.) Man zers. sie mit konz. Schwefelsäure und $CuSO_4$ und bestimmt ihren Gehalt an N, aus dem die Hippursäure berechnet wird.

Vf. hat bei einer Reihe von Krankheiten den Gehalt des Harns an Hippursäure bestimmt. Die Kontrollverss. zeigten, dafs bei dieser Methode im Mittel 85% der vorhandenen Hippursäure aufgefunden werden, so dafs der Fehler ca. —15% zu betragen pflegt. Da es sich aber hier immer nur um Vergleichswerte handeln kann, so genügt das Verf. für die Fragen der Praxis. (Z. klin. Med. **40**. Heft 3 und 4; Sep. v. Vf. Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst. u. d. I. med. Klinik.) PROSKAUER.

Neumann Wender und **Georg Gregor**, *Über die Untersuchung u. Beurteilung von Limonade-Essenzen. I. Citronen- u. Pomeranzen-Essenz.* Die Limonadeessenzen sollen die isolierten, wertvollen, aromatischen Bestandteile aus Früchten und anderen Pflanzenteilen enthalten, möglichst befreit von Stoffen, welche die Qualität der mit ihnen hergestellten Brauselimonaden beeinflussen könnten, z. B. der Pektinstoffe der Fruchtsäfte. Von ihnen sind die oft hygienisch nicht unbedenklichen Mischungen künstlicher Ester durchaus zu unterscheiden. Vf. behandelte zunächst die Citronen- und Pomeranzenessenzen, alkoh. Auszüge der frischen Fruchtschalen der Citronen u. Orangen, welche oft durch Zusätze, wie Citral, Citronellal, Vanillin, Citronenöl u. a. eine Verstärkung erfahren. Zur Beurteilung der Qualität dient die Bestimmung des Gehaltes an wertvollen Bestandteilen, sowie die Löslichkeit in W., so dafs sich die Unters. erstreckt auf die Bestimmung: 1. des Alkoholgehaltes, 2. des Gehaltes an äther. Ölen und die Charakterisierung derselben, 3. der Löslichkeit in W., 4. der relativen Ergiebigkeit, 5. auf den Nachweis etwa vorhandener fremder Riech- und Farbstoffe.

1. Die Bestimmung des Alkoholgehaltes kann entweder nach der Verordnung des Bundesrates vom 8. Dezbr. 1891, dem SCHADE'schen Verf., durch Verdrängen der äther. Öle durch NaCl oder nach der Methode von HEFELMANN (Pharm. Centr.-H. **37**. 683; C. **96**. II. 932) erfolgen. Vff. benutzten das letztere Verf., schüttelten die Mischung von 25 ccm Essenz bei 15° C. und 25 ccm W. mit 50 ccm PAe. aus und destillieren 40 ccm des verd. A. nach Zusatz von 20 ccm W. in ein 50 ccm Kölbchen ab. Für die Praxis genügt es, den Alkoholgehalt nur aus der D. der Essenz zu berechnen. Bei einer Essenz mit 66,69 Volumprozenten A. betrug der Unterschied beider Bestimmungsweisen nur 0,49 Volumprozente.

2. Die Bestimmung des Gehaltes an ätherischen Ölen. Hierzu liegen Methoden von TRAUBE u. BODLÄNDER, RANWEZ, BECKURTS u. FRERICHS, DRAGENDORFF u. OTTE, sowie von LOHMANN vor. Vff. bearbeiteten eine neue Methode von erprobter Genauigkeit aus, beruhend auf der Volumverminderung einer wss. Essenzlsg. nach Ausschütteln mit PAe. unter Benutzung eines besonderen App. Derselbe besteht aus einem birnenförmigen Gefäfs, dessen Hals ca. 10 cm lang ist und bis zur oberen Marke genau 100 ccm faſst. Der Hals selbst (2 ccm) ist in 40 Tle. geteilt, so dafs jeder Teilstrich 0,05 ccm entspricht. Das obere Ende des Halses ist kugelförmig erweitert und faſst 25, bezw. 50 ccm Fl. Auf dieses folgt eine zweite Kugel, die den Zweck hat, das kräftige Durchschütteln der Fll. zu ermöglichen. 50 ccm Essenz werden mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure und 40 ccm W. geschüttelt, genau auf 20° abgekühlt, mit W. zur 100 ccm Marke gefüllt u. mit 25 oder 50 ccm PAe. 3 Min. lang tüchtig geschüttelt. Die klare PAe.-Lsg. kann polarimetrisch untersucht werden. Aus frischen Fruchtschalen selbst dargestellte Essenzen hatten ca. 0,80% Ölgehalt.

3. Die Löslichkeit der Essenzen in Wasser. Die Haltbarkeit einer mit Hilfe von Essenzen erzeugten Limonade ist erfahrungsgemäfs um so gröfser, je vollkommener die Essenz sich löst. Schwer l. Anteile scheiden sich mit der Zeit in Form feiner Tröpfchen aus, verursachen Trübungen und verderben den Geschmack der Limonade. Zur Bestimmung der Wasserlöslichkeit wurde 1 ccm Essig in hohen graduierten Glascylindern mit so viel W. von 17,5° C. geschüttelt, bis sich eine fast klare Lsg. ergab. Die Löslichkeit erwies sich um so gröfser, je vollkommener die Terpene entfernt waren. (Vgl. Chem.-Ztg. **24**. 210; C. **1900**. I. 813.)

4. Die Bestimmung der Ergiebigkeit einer Essenz kann nur von Fall zu Fall unter Berücksichtigung des jeweiligen Preises erfolgen.

5. Der Nachweis von Verstärkungsmitteln. Die Zusätze von Citral, Citronen- und Pomeranzenöl machen sich durch verminderte Löslichkeit der Essenz in W. bemerkbar. Zum Nachweis von Vanillin werden 25—100 g Essenz erst durch Abdampfen von A. und durch Fällen mit Bleiacetat von den Extraktivstoffen befreit und mit Ä. ausgeschüttelt. Der äther. Auszug, welcher Vanillin nebst anderen in Ä. löslichen Stoffen enthält, wird mit verd. Ammoniak ausgeschüttelt, wodurch Vanillin als Aldehydammoniak in die wss. Ammoniaklsg. geht. Letztere wird mit Salzsäure angesäuert, mit Ä. ausgeschüttelt und der äther. Auszug nach dem Verdunsten des Ä. mit Lg. aufgenommen. Es ergiebt sich nach dem Filtrieren und Verdunsten ein aus Vanillin bestehender Rückstand, den man mit Phloroglucin und Salzsäure identifizieren kann. Anwesenheit von Citronen- oder Pomeranzenöl stört die Rk. nicht. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **3**. 449—60. Juli.) Woy.

O. Langkopf, *Nachweis von Kirschsaft im Himbeersaft.* Der Kirschsaft enthält, da die zerstofsenen Kerne mit vergoren werden, stets geringe Mengen Benzaldehyd und Blausäure. Um Kirschsaft im Himbeersafte nachzuweisen, destilliert man von 50—100 ccm Himbeersaft einige Kubikzentimeter ab und stellt mit dem Destillate die Guajakprobe nach SCHAER (Rev. intern. falsific. **8**. 99; C. **95**. I. 711) an. Ver-

mischt man einen Tropfen einer alkoh. Guajakharzlsg. mit etwas Kupfersulfatlsg. 1:10000, so wird die milchige Fl. auf Zusatz der geringsten Spur CHN blau gefärbt. 0,2 ccm W. lassen noch deutliche Blaufärbung erkennen. Umgekehrt kann die Rk. auch zum Nachweis von Kupfer dienen. Zur Vermeidung von Verlusten an Blausäure ist es am zweckmäfsigsten, das Kühlrohr direkt in die Mischung von Guajaktinktur und Kupfersulfatlsg. eintauchen zu lassen. Man kann diese Mischung auch vorher durch Zusatz von Weingeist aufhellen. Auf diese Weise konnten noch 5% Kirschsaft im Himbeersaft nachgewiesen werden. Das Destillat von reinem Himbeersafte giebt die Guajakkupferrk. nicht. (Pharm. Centr.-H. **41**. 421—22. 19/7. Bremen.) Woy.

Technische Chemie.

W. J. Dibdin und **George Thudichum**, *Luftgehalt als Maſsstab für die Reinheit von Abwässern.* Während einer mehrjährigen Beobachtung der Themse fanden Vff., dafs derjenige Faktor, welcher am raschesten und sichersten jede Änderung in der Qualität des W. anzeigt, die Menge Sauerstoff ist, welche das W. in Lsg. hält. Dieselbe nimmt in dem Maſse ab, als der Fluſs in seinem Laufe durch Abwässer verunreinigt wird, um alsdann zum früheren Betrag wieder anzusteigen. Regen und Temperaturverhältnisse sind von grofsem Einfluſs; im Hochsommer bei geringstem Wasserzufluſs u. lebhaftester Oxydation erreicht der Luftgehalt seinen niedersten Wert und giebt, falls er gleich 0 wird, Veranlassung zu anaërober Fäulnis. Es ist deshalb wesentlich, dafs ein Abwasser dem Strom seinen O-Gehalt nicht entziehe, u. Vff. glauben, auf Grund früherer Verss. annehmen zu dürfen, dafs, wenn das W. 50% des Maximalluftgehaltes behält, keine Schädlichkeit zu befürchten ist.

Von hoher Bedeutung ist aber die Wiederaufnahme von O aus der Atmosphäre durch das W., um den durch die Abwässer verbrauchten O wieder zu ersetzen, indem sich unter normalen Verhältnissen Verbrauch und Absorption gegenseitig nahezu ausgleichen. Diese Wiederabsorption berücksichtigen aber die üblichen Methoden zur Bestimmung der Lüftung nicht, indem sie in geschlossener Flasche arbeiten und dadurch leicht Veranlassung zu anaërober Vegetation geben. Stellt man die Verss. so an, dafs man 1 Tl. Abwasser mit 1 Tl. völlig gelüftetem W. in offenen ebenso hohen als tiefen Gefäfsen stehen läfst und den Lüftungsgrad täglich bestimmt, so mag man, wenn dieser nach einer bestimmten Zahl von Tagen unter eine bestimmte, zuvor festgelegte Zahl (z. B. 50%) nicht sinkt, das Abwasser ohne Schaden in jeden gewöhnlichen Fluſs einfliefsen lassen.

Was die Verff. der O-Bestimmung anbelangt, so erzielt man sichere Resultate auch bei geringerem O-Gehalt nur durch direkte gasometrische Analyse. Vff. benutzen zu dem Zweck eine eigens konstruierte Quecksilberluftpumpe, die erlaubt, eine Bestimmung in 20—30 Minuten auszuführen. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 497—500. Juni. 30/6. [11/6.] London.) Ruff.

Theodor Meyer, *Tangentialkammersysteme für Schwefelsäurefabrikation.* Vf. bespricht die bisherigen Erfahrungen mit seinen Tangentialkammersystemen in der Norddeutschen chemischen Fabrik Harburg. Vorzüge der neuen Einrichtung sind bedeutend gröfsere Leistung der Kammern für die Raumeinheit, vorzügliche Zugverhältnisse und gesündere Luft im Kiesofenhaus, hohe Ausbeute durch Verminderung bisheriger Verluste, Ersparnis an Gebäudefläche durch die Möglichkeit, die Kammern höher zu bauen. (Chem.-Ztg. **24**. 601—4. 18/7.) Woy.

Paul Imhoff, *Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse.* Nach einem dem Vf. patentierten Verf. läfst sich bei der elektrolytischen Darst. von Hypochlorit u. Chlorat die Reduktion an der Kathode ohne Anwendung

von Diaphragmen fast völlig durch Zusatz von kleinen Mengen Kaliumchromat verhindern. Die Verss. ergaben, daſs die Stromausbeute an Hypochlorit u. Chlorat auch bei Dauerversuchen fast auf das Doppelte, von 35 auf 62,5%, steigt und bei Verss. von wenigen Stunden fast den theoretischen Wert erreicht. Die Wasserzersetzung wird durch den Chromatzusatz erhöht, dagegen die Reduktion an der Kathode sehr erheblich verringert. Die Verss. von MÜLLER (Z. f. Elektrochemie **6**. 469; C. **99**. I. 1061) werden vom Vf. nicht erwähnt. (Z. f. Elektrochemie **7**. 86—90. 1/7.) BODL.

M. Gary, *Bericht über das Verhalten hydraulischer Bindemittel im Seewasser* (nach Versuchen der kgl. technischen Versuchsanstalten zu Berlin). Die Versuche wurden veranlaſst durch die von WILH. MICHAELIS vertretene Anschauung, daſs die kalkreichsten *hydraulischen Bindemittel* die im Meerwasser am wenigsten widerstandsfähigen seien, und daſs der freie Kalk die vornehmste Ursache der Zers. durch das Meerwasser sei, die sich durch Zusatz von kalkbindenden Substanzen (Puzzolanen-Traſs) vermindern lieſse; dem gegenüber erklärte der Verein deutscher Portlandcementfabrikanten, daſs normaler Cement eines sogen. bessernden Zusatzes nicht bedürfe; durch Verss. des letztgenannten Vereins schien diese Erklärung ihre Bestätigung zu finden, dieselben waren aber nach Ansicht der Traſsproduzenten ungenügend und ohne hinreichende Berücksichtigung der besonderen Eigenschaften des Traſsmörtels angestellt.

Durch die vorliegende Unters. an drei Handelscementen wurde nun festgestellt: Im Süſswasser setzt der Ersatz des Cementes durch Traſs oder Feinsand die Festigkeit der Mörtel im allgemeinen herab; nur in fetten Mischungen steigert ein geringer Traſszusatz die Festigkeit, die bei stärkerem Traſszusatz nach ca. 1 Jahr diejenige der reinen Cementmörtel nahezu erreicht. Im Seewasser ist bei 7 Tagen Alter der Proben die Zug- und Druckfestigkeit der Mörtel mit Zuschlägen ebenfalls erheblich geringer, als die der Mörtel ohne Zuschläge. Schon innerhalb eines Monats überholen indes die Mörtel mit Traſszuschlag die Zugfestigkeit der reinen Cementmörtel, während die Druckfestigkeit der Traſsmörtel hinter der der reinen Cementmörtel zwar zurückbleibt, aber ihr nach 1 Jahr schon sehr nahe kommt. Ein kalkarmer, thonerdereicher Cement zeigte mit Traſszusatz nach 1 Jahr höhere Druckfestigkeit, als der reine Cementmörtel. Im allgemeinen wirken geringere Traſszuschläge günstiger als die stärkeren. Feinsandmörtel bleiben allgemein hinter der Festigkeit der reinen Mörtel zurück, zeigen aber einen stärkeren Erhärtungsfortschritt als diese.

Hiernach ist es möglich, durch Zusätze von Traſs zu Portlandcementen innerhalb gewisser Grenzen diese für die Benutzung im Seewasser geeigneter zu machen. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **1900**. Ergänzungsheft I. Berlin.) RUFF.

J. Rontschewsky, *Elektrolytische Zinkgewinnung unter Anwendung unlöslicher Anoden, verbunden mit gleichzeitiger Verwertung des Anodenmaterials.* Bei der elektrolytischen Zinkgewinnung aus saurer Lsg. des Sulfats, die an der Kathode stetig aufsteigt, kann man neben einem schwammfreien Zinkniederschlag an der Kathode an der Anode wertvolle Nebenprodd. erhalten, wenn man als Anoden Bleiplatten anwendet und in die Lsg. Natriumchlorat giebt. Der Vf. nimmt an, daſs dabei zunächst infolge des Stromes Bleichlorat entsteht, aus welchem in der Lsg. selbst durch die entladenen SO_4-Ionen unter Regenerierung des Chlorats Bleisuperoxyd gefällt wird. Die B. des Bleisuperoxyds erfolge in Ggw. von Anionen, die lösliche Bleisalze geben, nicht direkt an der Anode, sondern in der sie umgebenden Fl. Die Ausbeute des als Nebenprod. gewonnenen von der Anode abfallenden Bleisuperoxyds ist um so gröſser, je weniger Zinksulfat die Lsg. enthält. Die günstigsten Bedingungen sind Ggw. von 7½% $ZnSO_4$ und 0,75% $NaClO_3$ in der Lsg., eine Stromdichte von 1 Amp/qcm und eine Temperatur von 15°.

Bei gröfserem Gehalt an Natriumchlorat entsteht an der Anode ein Gemisch von Bleihydroxyd mit Bleisulfat. Setzt man Chromsäure oder Natriumchromat hinzu, so bildet sich Bleichromat neben Bleisulfat. Das Mischungsverhältnis beider kann variiert werden, so dafs Ndd. von verschiedener Nuance entstehen, die als Farbstoffe nützlich sein können. Man mufs aber bei den gröfseren Gehalten der Anodenflüssigkeit an Natriumchlorat diese von der Kathode durch ein Diaphragma trennen, weil sonst Zinkschwamm sich bildet. Unter Anwendung von Diaphragmen gelingt es aber, neben Bleichromat an der Anode, dichtes Zink an der Kathode zu gewinnen. (Z. f. Elektrochemie **7**. 21—25. 29—32. 12/7. 19/7. Aachen Lab. v. BORCHERS.) BODL.

Ludwig Mond, *Das Mond'sche Nickelextraktionsverfahren.* (Vergl. die Patentbeschreibung C. **98**. I. 966 u. II. 1229.) Das Verf. beruht auf der Flüchtigkeit der schon bei mäfsiger Temperatur entstehenden gasförmigen Verb. des Kohlenoxyds mit Nickel, $Ni(CO)_4$. In Smithwick bei Birmingham sind in einer Versuchsanstalt schon 80 t Nickel nach diesem Verf. erhalten worden. Eine Zeichnung erläutert den Fabrikationsvorgang. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **59**. 346—48. 20/7.) WOY.

Heinrich Seidel, *Über kalkfreies Lignorosin.* Da der Kalkgehalt des *Lignorosins* beim Beizprozefs schädlich wirken soll, hat Vf. diesen in einer Anzahl Handelssorten bestimmt und durchschnittlich zu 0,245% CaO gefunden; hiernach berechnet sich für den aus dem Lignorosin stammenden Kalkgehalt der Beizflotte eine kleinere Zahl, als aus dem Kalkgehalt, der aus dem zum Beizen verwendeten Fabrikationswasser stammt. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien **10**. 158. Juli. Wien.) RUFF.

Wilhelm Vaubel, *Notiz zu dem DRP. 108838, betr. die Darstellung von Eosin und anderen Halogenderivaten der Fluoresceingruppe mit Hilfe des elektrischen Stromes.* In diesem Patent wird eine Stromstärke von 2—3 Amp. pro 1 qm angewandt, während ALEFELD u. VAUBEL in einem analogen Verf. (Chem.-Ztg. **22**. 297; C. **98**. I. 1134) 5—10 Amp. pro 1 qdm anwandten. Trotz dieser Verminderung der Stromstärke ist es sehr wohl möglich, dafs immer noch Nebenrkk. unter Eintritt von Säureresten vor sich gehen und sich nicht gänzlich vermeiden lassen. (Chem.-Ztg. **24**. 607. 18/7.) WOY.

Adolf Busch, *Über das Bleichen von Jute.* Vf. hat die verschiedenen üblichen Methoden zur *Bleichung der Jute* nachgeprüft und folgendes Vf. als günstigstes gefunden: Die Jutefaser wird über Nacht in lauwarmem W. eingeweicht, um die fettenhornartigen Materien zu lockern, ausgewringt und gespült; hierauf wird sie zur Entfernung der leim- und fettartigen Substanzen $^1/_2$ Stunde mit Natriumcarbonatlsg. (5:1000) abgekocht, dann ca. 10 Stdn. in Chlorkalklsg. ($^1/_2{}^0$ Bé.) eingelegt, durch $^1/_2$—1stündiges Einlegen in $^1/_2{}^0$ Bé. Salzsäure abgesäuert, 1 Stunde mit Permanganatlsg. (2,5:1000) u. $^1/_2$ Stunde mit Natriumbisulfit (80 ccm 38° Bé. pro 1 l) behandelt und endlich gebläut und geseift. Zwischen den einzelnen Operationen wird sie stets gut ausgewringt und gewaschen. Durch das Seifen bekommt das Jutegarn einen weichen Griff und ein glänzendes Aussehen. Das erzielte, schöne, kaum gelbstichige Weifs verändert sich kaum beim Liegen an Luft u. Licht. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien **10**. 154—57. Juli. Wien.) RUFF.

Adolf Fraenkel, *Die Ursache der raschen Zerstörung eines Filztuches.* Ein dickes *Filztuch*, welches einen mit Dampf geheizten Cylinder in einer Papierfabrik umgab, zeigte sich nach auffallend kurzer Zeit bereits ganz zerstört, mürbe u. gelbbraun gefärbt. Es gelang Vf., darin die Ggw. erheblicher Mengen freier Fettsäuren, wie auch in dem ursprünglichen Filz diejenige von Seife, resp. Alkalien nachzu-

weisen. Er erklärt den Vorgang der Zerstörung des Tuches deshalb damit, daſs infolge ungenügenden Waschens noch Seife vorhanden war, die infolge der starken Erhitzung unter gleichzeitiger Einw. von Wasserdämpfen die rasche Zerstörung bewirkte. Später wurde diese Seife zers., wodurch die Ausscheidung der Fettsäuren erfolgte. (Mitt. Techn. Gewerb.-Mus. Wien **10**. 163—64. Juli. Wien.) RUFF.

P. Poni, *Über die Zusammensetzung des rumänischen Petroleums.* Vf. hat die flüchtigen Teile des Petroleums von Colibasi zwischen 0—100° einer fraktionierten Dest. unterworfen, zuletzt in einem eigens dazu vom Vf. konstruierten LEBEL'schen App. von 2 zu 2°. Die Reinigung der einzelnen Fraktionen geschah in der Weise, daſs die Terpene und Naphtene durch konz. H_2SO_4 ausgeschieden, die Bzl.-KW-stoffe durch ein Gemisch von konz. H_2SO_4 und rauchender HNO_3 in die entsprechenden Nitroderivate übergeführt, Methylpentamethylen und die sekundären Paraffine mit rauchender HNO_3 oxydiert, und die Gase schlieſslich nach der Behandlung mit 96%igem A. eudiometrisch analysiert wurden. Als Maſsstab der Reinheit der Gase diente ihre D., ferner wurden die Resultate graphisch dargestellt und so durch Berechnung die Natur der einzelnen Gasgemische ermittelt. Das Petroleum erwies sich frei von Acetylen- und Äthylen-KW-stoffen, als die Gase durch eine Reihe von Waschflaschen, enthaltend alkoh. $AgNO_3$-Lsg., $HgCl_2$-Lsg. und bromiertes W., geleitet wurden. Dagegen enthält es *tertiäres Pentan*, auch in den Fraktionen, die unter 10° destillieren, ferner kleine Mengen *Äthan*, *Propan*, *Butan* und *n-Pentan*, Kp. 37°. In den Fraktionen Kp. 26—36° findet sich besonders *Isopentan*, Kp. 29°, das bei der Oxydation mit rauchender HNO_3 neben CO_2 und CH_3COOH zwei feste, noch nicht näher untersuchte *Körper* liefert. Die Fraktion Kp. 50—52° zeigt ein Maximum der D^0_0. 0,6963, enthält danach wohl *Pentamethylen* und *tertiäres Hexan*. In den Fraktionen Kp. 58—70° sind anscheinend verschiedene Isomere der *Hexane* in groſser Menge vorhanden; das *n-Hexan* wurde vom Methylpentamethylen u. von den sekundären Hexanen mittels rauchender HNO_3 und durch wiederholte Rektifikation geschieden. *Methylpentamethylen*, Kp. 70—72°, lieferte bei der Oxydation mit rauchender HNO_3 neben CO_2 und CH_3COOH zweibasische SS., wie Oxalsäure, Bernsteinsäure u. Glutarsäuren. In den Fraktionen Kp. 64—66° bis 74—76° fanden sich geringe Mengen *Benzol*, flüchtig mit Hexan- und Methylpentamethylendämpfen, identifiziert durch das Dinitrobenzol; die Fraktion Kp. 80—82°, D^0_0. 0,7664, enthält *Hexamethylen*, die Fraktionen Kp. 90—100° gröſsere Mengen von *Heptanen*, vermischt mit *Toluol*, das durch Nitrieren als Dinitrotoluol entfernt wurde. Die Fraktion Kp. 90—92° zeigt ein Minimum der D. Anscheinend enthalten diese Fraktionen noch *Methylhexamethylen*, Kp. 102°, da nach Entfernung von Toluol und nach acht Rektifikationen ihre D. noch 0,7345—0,7515 betrug. (Analele Academici romane **23**. 3/4. Jassy. Univ.-Lab.; MS. vom Vf.) ROTH.

Charles F. Mabery, *Über die Zusammensetzung von Petroleum* (s. a. C. **98**. I. 137). Der erste Teil der Arbeit behandelt die KW-stoffe im *Pennsylvania Petroleum* mit Kpp. über 216°. Vf. destillierte das Öl bis 200° unter gewöhnlichem Druck, darüber im Vakuum bei 50 mm und konnte über 216° folgende Fraktionen charakterisieren, deren Formeln durch Analysen u. Molekulargewichtsbestimmungen sicher gestellt wurden: 225—226° C. = $C_{13}H_{30}$; 237—238° C. = $C_{14}H_{32}$; 256—257° C. = $C_{15}H_{32}$; 274—275° C. = $C_{16}H_{34}$; 288—289° C. = $C_{17}H_{36}$; 300—301° C. = $C_{18}H_{38}$; 316° C. = $C_{19}H_{40}$. Die höheren KW-stoffe $C_{21}H_{44}$; $C_{22}H_{46}$; $C_{24}H_{50}$; $C_{25}H_{52}$; $C_{26}H_{54}$ konnten durch langwierige Fraktionierung gleichfalls isoliert und durch Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen bestimmt werden.

Das *California Petroleum* untersuchte Vf. gemeinschaftlich mit **Edward J. Hudson**. Aus demselben lassen sich bei Ausschluſs von Luft und durch Dest. unter

vermindertem Druck alle KW-stoffe unters. abdestillieren. Die fraktionierte Dest. einer Anzahl von Ölen ergab eine beträchtliche Menge von *Benzol* und seinen Homologen (Toluol u. Xylol). Die Fraktionen von 220—222° wurden infolge Abscheidung von *Naphtalin* fest. Unter den leichter flüchtigen Anteilen fand sich bei Kp. 68—70° ein Gemenge von *Hexan* u. *Hexamethylen*, u. bei Kp. 98—100° ein KW-stoff C_7H_{14}, vom spez. Gew. des *Hexahydrotoluols*, der mit Cl ein Mono- und ein Dichlorid gab; ersteres lieferte, mit Natrium behandelt, einerseits einen ungesättigten KW-stoff, C_7H_{12}, vom Kp. 96—97°, der leicht wieder 2 Atome Br aufnimmt, andererseits ein Prod. vom Kp. 230—240°, das als Kondensationsprod., $C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_{11}$, aufzufassen ist. Andere hydrierte KW-stoffe, die sich durch Darst. der Chloride, deren Analyse und Molekulargewicht charakterisieren liefsen, sind: C_9H_{16} = Kp. 118—119°, C_9H_{18} = Kp. 135°; $C_{10}H_{20}$ = Kp. 162°; $C_{11}H_{22}$ = Kp. 196°; $C_{12}H_{24}$ = Kp. 216°. $C_{11}H_{22}$ u. $C_{12}H_{24}$ sind in ihren Kpp. verschieden von denjenigen, die MARKOWNIKOW im russischen Petroleum fand: $C_{13}H_{26}$; $C_{14}H_{28}$; $C_{15}H_{30}$; $C_{16}H_{32}$; $C_{17}H_{34}$; $C_{18}H_{36}$; $C_{19}H_{38}$ und $C_{21}H_{42}$.

Japanisches Petroleum bearbeitete Vf. gemeinschaftlich mit **S. Takano**. Dasselbe stammt von den reichen, viel versprechenden Lagern der Provinz Echigo und ist in seinen verschiedenen Handelsmarken sehr verschieden bezüglich seiner DD., der Mengen seiner Fraktionen, seiner Jodabsorption und seinem Schwefel- u. Stickstoffgehalt. Vff. stellten fest, dafs die Homologen des Benzols in reichlicherer Menge vorhanden sind, als im Pennsylvania Petroleum, aber in geringerer als im Californiaöl. Die Bestimmungen von C und H, wie auch die DD. weisen auf KW-stoffe der Formel C_nH_{2n} hin. Molekulargewichtsbestimmungen der Fraktionen von 196° und 216° (s. o.) weisen auch hier auf die Formeln $C_{11}H_{22}$ und $C_{12}H_{24}$ hin, so dafs also auch das japanische Petroleum hierin eine Verschiedenheit von dem russischen aufweist.

Betreffs der stickstoffhaltigen Verbindungen im California Petroleum betont Vf., dafs der wahre Stickstoffgehalt eines Petroleums nur durch Verbrennung ermittelt werden kann, indem durch das Verf. nach KJELDAHL nur ein Teil des N in Ammoniak umgesetzt wird. Er zeigt dies an einer Reihe von Analysen von californischen Ölen nach beiden Methoden, die bis über 2% N (0,91—2,39) enthalten. Fast ebensoviel enthalten japanische Öle. Zur Unters. der Basen wurden dieselben dem Petroleum durch Ausschütteln mit verd. Schwefelsäure entzogen und dann wieder mit Alkali gefällt. Eine fraktionierte Dest. im Vakuum, ergab den Analysen u. Molekulargewichtsbestimmungen zufolge folgende Verbb., deren Gehalt an Wasserstoffatomen zum Teil noch nicht ganz sicher ist: Kp. 130—140° = $C_{12}H_{17}N$; Kp. 197 bis 199° = $C_{13}H_{19}N$; Kp. 215—217° = $C_{14}H_{19}N$; Kp. 223—225° = $C_{15}H_{19}N$; Kp. 243—245° = $C_{16}H_{19}N$; Kp. 270—275° = $C_{17}H_{21}N$. Die Öle sind also wahrscheinlich tetrahydrierte Verbb. mit einem Tetrahydropyridin- oder Tetrahydrochinolinring; sie besitzen eine hohe D., einen durchdringenden Nikotingeruch u. sind schwach Basen, ohne gut definierte Salze. Chromsäure oxydiert sie völlig, zum Teil unter B. von Essigsäure. Äthyljodid bildet Additionsprodd., wohl quaternäre Basen.

Gemeinschaftlich mit **W. O. Quayle** behandelt Vf. zum Schlufs die *schwefelhaltigen Körper im canadischen Petroleum*. Ähnlich wie früher aus dem Ohioöl isolierte Vf. diese Verbb. (wahrscheinlich *Alkylsulfide*) auch aus dem canadischen Öl durch Extraktion mit konz. Schwefelsäure und Fällen daraus mit W. Aus dem so erhaltenen Gemenge von ungesättigten KW-stoffen, S-haltigen u. a. Verbb., das im Vakuum destilliert wird, werden die S-haltigen Verbb. durch Fällen der alkoh. Lagg. mit Quecksilberchlorid herausgenommen, alsdann wieder mit H_2S in Freiheit gesetzt, event. mehrmals so behandelt und wiederholt im Vakuum destilliert. Folgende Verbb. wurden isoliert: Kp_{50}. 71—73° = $C_7H_{14}S$; Kp. 79—81° = $C_8H_{16}S$; Kp_{50}. 97 bis 98° = $C_8H_{16}S$; Kp_{50}. 110—112° = $C_9H_{18}S$; Kp_{50}. 114—116° = $C_{10}H_{20}S$; Kp_{50}.

129—131° = $C_{11}H_{22}S$; Kp_{50}. 168—170° = $C_{14}H_{28}S$; Kp_{50}. 198—200° = $C_{18}H_{36}S$. Die Oxydation dieser Verbb. erfolgt am glattesten bei Verwendung von $KMnO_4$ in saurer oder alkal. Lsg. zu den entsprechenden Sulfonen, deren Zus. durch die Analyse ermittelt wurde. Brom reagiert mit explosiver Heftigkeit unter B. wenig stabiler Prodd. Auch mit Bromwasserstoff waren nur recht unbeständige Verbb. zu erhalten, so daſs die Formeln dieser S-Verbb. unsicher sind. Jedenfalls setzen sich solche S-haltigen Körper auch in die höher sd. Bestandteile des Petroleums hinein fort, bis in den Asphalt. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 502—8. 30/6. [20/4.] New-York.) RUFF.

Alfred H. White u. **H. W. Hess**, *Zusammensetzung von einigen Kohlenteeren aus amerikanischen Gaswerken.* Vff. untersuchten einige *Teere*, um sie auf ihre Verwertbarkeit zur Destillation u. Gewinnung von Nebenprodd. hin zu prüfen, fanden dieselben aber infolge ihres geringen Gehaltes an Leichtölen und Phenolen hierzu ungeeignet und, abgesehen von ihrem Anthracengehalt, geringwertig. Das Ergebnis stimmt mit den sonst an amerikanischen Teeren gemachten Erfahrungen überein. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 509—10. 30/6. [25/5.] New-York.) RUFF.

H. Bunte, *Über Verbrennungsvorgänge bei Gasen.* Seitdem das Auerlicht die Gasbeleuchtung beherrscht, tritt bei Beurteilung des Steinkohlengases die Feststellung der Leuchtkraft zurück, dafür sind chemische Zus. und Art der Verbrennung von maſsgebender Bedeutung, da es beim Auerlicht ausschlieſslich auf die Wärmeintensität, die Temperatur der Flamme, ankommt. Vf. hat die Bestandteile des Gases in dieser Beziehung untersucht:

	Leuchtgas		1 cbm enthält Gramme	100 kg Kohle geben Kilogramme	Verbrennungswärme für 1 cbm WE.	Anteil des Bestandteiles an der Verbrennungswärme von 1 cbm Leuchtgas	
	Volumprozente	Gewichtsprozente				in WE.	in Proz.
Wasserstoff, H_2	47	7,4	42	1,26	2582	1213	22,8
Methan, CH_4	34	42,8	243	7,29	8524	2898	54,5
Kohlenoxyd, CO	9	19,9	113	3,39	3043	273	5,1
Äthylen, C_2H_4	1,2	7,4	42	1,26	13960	530	9,9
Benzol, C_6H_6	3,8	8,4	48	1,44	33815	405	7,7
Kohlensäure, CO_2	2,5	8,6	49	1,47	—	—	—
Stickstoff, N_2	2,5	5,5	31	0,93	—	—	—

Wie aus der Tabelle ersichtlich, wird der gröſste Teil der Wärme durch die Verbrennung des Methans erzeugt, Wasserstoff liefert nur ca. 23% der Wärme. Für die Erzeugung einer hohen Temperatur kommt ferner die Konzentration der Wärmewirkung in Betracht. Je langsamer die Wärmeentw. stattfindet, je gröſser das Vol. der Flamme, um so gröſser werden die Verluste durch Strahlung und Leitung sein, welche der Erreichung hoher Temperaturen entgegenwirken, u. diese Wärmeverluste sind bei den hohen Hitzegraden, um welche es sich bei dem Glühlicht handelt, auſserordentlich groſs. Die Bestandteile des Leuchtgases verhalten sich hierin sehr verschieden.

Vf. versteht unter Löschdruck denjenigen Druck, bei welchem in einer Flamme die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung nach rückwärts so durch die Geschwindigkeit des nachströmenden Gases übertroffen wird, daſs die Flamme von der Brennermündung abgehoben und ausgeblasen wird. Vf. hat den Löschdruck der im Leuchtgase vorhandenen Gase experimentell ermittelt. Derselbe betrug bei Verwen-

dung eines Einlochbrenners von 0,75 mm Durchmesser und 0,44 qmm Querschnitt in Kubikzentimetern Wassersäule bei CO: 0,44, bei CH_4: 0,56, bei C_2H_4: 11,5, bei H_2: 265, bei Leuchtgas: 82,3, bei Wassergas mit 53,7% CO und 36,1% H: 81,6. Die Geschwindigkeit des Gasstrahls in Metern pro Sekunde war in gleicher Reihenfolge: 6,8, 10,5, 35, 488, 137, 113. Bevor die Flamme erlischt, erreichen die ruhig brennenden Gasstrahlen eine Maximalflammhöhe, bei welcher die gröfste Menge der einzelnen Gase zur normalen Verbrennung gebracht werden kann. Unter Berücksichtigung der in diesem Stadium ausströmenden Gasmenge und des Volums der Flamme erhält man eine ungefähre Vorstellung von der Wärmekonzentration. Diese ist am gröfsten bei CO und Wassergas, am geringsten beim Methan. Die Verbrennungswärme pro 1 ccm Flammenvolum u. pro Sekunde stellte sich bei CO: 18,3 Cal., CH_4: 2,0, C_2H_4: 11,9, H_2: 7,7, Leuchtgas: 7,5, Wassergas: 16,9.

Vf. studierte ferner den Einfluſs einer Veränderung der chemischen Zus. des Leuchtgases oder der Zumischung von Wassergas oder endlich des Gehaltes an sog. schweren KW-stoffen, Äthylen u. Bzl., auf die Lichtwirkung im Auerbrenner. Eine Zumischung von 20% H machte sich im Auerbrenner nicht bemerkbar, die gleiche Menge CO setzt die Leuchtkraft um 15% herab, CH_4 um 12%, Wassergas erhöht um 5%, 25% C_2H_4 um 36%, Zusatz von Bzl. erhöht den Lichteffekt um 8%, Entfernung desselben vermindert ihn um 7%.

Vf. bespricht sodann die Zündung des Gases. Bei den bisher behandelten Gasen liegt die Entzündungstemperatur über 500° C. Gase, wie Siliciumwasserstoff, Phosphorwasserstoff, sind schon bei gewöhnlicher Temperatur selbstentzündlich. Mit Hilfe katalytischer Substanzen kann aber auch Leuchtgas zur Selbstentzündung gebracht werden, am besten eignet sich hierzu Platinschwamm in Vereinigung mit einem Platindraht.

Als ein die Auerbrenner sehr schädigendes Gas hat sich Eisenkohlenoxyd erwiesen, welches sich, dem von Mond und Langer (The Chem. Trade Journ. **6**. 412; C. **90**. II. 331) entdeckten Nickelkohlenoxyd, $Ni(CO)_4$ analog, beim Überleiten von CO über schwach erwärmtes Eisen, ja schon bei gewöhnlicher Temperatur bildet. Durch Auflagerung von Fe_2O_3 nimmt die Leuchtkraft des Auerbrenners rasch ab. Durch Waschen mit Schwefelsäure läfst sich das Gas entfernen, wie es auch unter Zers. in den Teer-KW-stoffen ll. ist. (J. f. Gasbel. **43**. 529—33. 14/7. Vortrag auf der 39. Jahresversammlung des Deutschen Vereins von Gas- u. Wasserfachmännern in Cassel 1899.) Woy.

Bibliographie.

Bernatzik, Lehrbuch der Arzneimittellehre. Mit gleichmäfsiger Berücksichtigung der Österreichischen u. Deutschen Pharmakopöe, neubearbeitet von A. E. v. Vogl. 3., vermehrte u. umgearbeitete Auflage. Abteilung II u. III. Wien 1900. gr. 8. SS. XI u. 321—968. Mark 14.
Das jetzt vollständige Werk, 979 SS., Mark 20.

Bersch, W., Zusammensetzung, Bewertung und Ankauf der Handelsfuttermittel. Wien 1900. gr. 8. 64 SS. Mark 1.

Bottazzi, P., Physiologische Chemie für Studierende und Ärtzte. Deutsch von H. Boruttau. Wien 1900. gr. 8. — Lieferung 1. Jede Liefg. Mark 2.

Brasch, R., Die organischen Salze im menschlichen Organismus. Nach den Grundsätzen der modernen Chemie systematisch dargestellt. Abteilung I. Wiesbaden 1900. gr. 8. 88 SS. Mark 2,40.

Bujard, A., und **Baier, E.**, Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker zum Gebrauch im Laboratorium für die Arbeiten der Nahrungsmittelkontrolle, gerichtliche

Chemie und andere Zweige der öffentlichen Chemie. 2., umgearbeitete Auflage. Berlin 1900. gr. 8. XXIII und 609 SS. mit Holzschnitten. Leinenband. Mark 10.

Classen, A., Handbuch der analytischen Chemie. 5., vermehrte und verbesserte Auflage. Teil II: Qualitative Analyse. Stuttgart 1900. gr. 8. X u. 488 SS. mit 86 Holzschnitten. Mark 11.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1896—1900, 254 u. 498 SS. mit 1 kolorierten Spektraltafel u. Holzschnitten. Mark 17.

Clowes, F., and **Coleman, J. B.**, Elementary practical Chemistry and qualitative Analysis. 3. edition. London 1900. 8. 302 pg. cloth. Mark 3,70.

Düll, E., Wiederholungs- und Übungsmaterial für den Unterricht in Chemie und Mineralogie. München 1900. 8. 176 SS. Gebunden. Mark 2,80.

Edwards, J. G., Chemistry; an exact Mechanical Philosophy. London 1900. 8. 100 pg. with 3 plates and 19 figures. cloth. Mark 3,70.

Gerlach, H., Grundlehren der Chemie. Zum Gebrauch beim Unterricht in den oberen Gymnasialklassen. Leipzig 1900. 8. 38 SS. Mark 0,50.

Graetz, L., Kurzer Abriſs der Elektrizität. 2. Auflage. Stuttgart 1900. 8 mit Abbildungen. Leinenband. Mark 3.

Holleman, A. F., Lehrbuch der Chemie. Deutsche Ausgabe, in Gemeinschaft mit dem Verfasser bearbeitet und herausgegeben von W. Manchot. Teil II: Anorganische Chemie. Leipzig 1900. gr. 8. XII u. 440 SS. mit 2 Tafeln u. Holzschnitten. Leinenband. Mark 10.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1898—1900, 464 u. 452 SS. mit 2 Tafeln u. Holzschnitten. Leinenband. Mark 20.

Jacobsen, E., Chemisch-technisches Repertorium. Übersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen u. industriellen Chemie, mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. Jahrgang 39: 1899. Halbjahr II. 2. Hälfte. Berlin 1900. gr. 8. SS. 473—691 mit Abbildungen. Mark 5,60.

Jahrg. 38, jetzt vollständig, 691 SS. mit Abbildungen. Mark 17,10.

Jacobsen, L., Oversigt over den kvalitative Analyses Elementer. Kjöbenhavn 1900. 8. 60 pg. Mark 1,20.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp. Unter Mitwirkung namhafter Fachgenossen herausgegeben von **G. Bodländer**. Jahrgang 1893. Heft I u. II. Braunschweig 1900. gr. 8. SS. 1—640. Jedes Heft Mark 10.

Koeppe, H., Physikalische Chemie in der Medizin. Einführung in die physikalische Chemie und ihre Verwertung in der Medizin. Wien 1900. gr. 8. VII u. 170 SS. mit 10 Abbildungen. Mark 3,60.

Lapparent, A. de, Traité de Géologie. 4. édition, refondu et considérablement augmentée. 3 volumes. Paris 1900. gr. in-8. XVI et 1912 pg. av. 850 figures. Mark 30.

Le Blanc, M., Lehrbuch der Elektrochemie. 2., vermehrte Auflage. Leipzig 1900. gr. 8. VIII u. 261 SS. mit 33 Abbildungen. Mark 6.

Lunge, G., Die Industrie des Steinkohlenteers u. Ammoniaks. 4., umgearbeitete u. stark vermehrte Auflage, von **H. Köhler**. Band II: Ammoniak. Braunschweig 1900. gr. 8. XIII u. 323 SS. mit 82 Holzschnitten. Mark 8.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1899—1900. 719 und 536 SS. mit 283 Holzschnitten. Mark 22.

Methoden zur Bestimmung der Gasausbeute aus Calciumcarbid. Herausgegeben vom Deutschen Acetylenverein. Halle 1900. gr. 8. 12 SS. mit 2 Tafeln und Abbildungen. Mark 0,40.

Michaut, V., Contribution à l'étude pharmacologique, physiologique et thérapeutique de l'Eau oxygénée. Lyon 1900. gr. in-8. 120 pg.

Miller, W. v., u. Kiliani, K., Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 4., verbesserte Auflage, bearbeitet von H. Kiliani. München 1900. X und 631 SS. mit 1 Spektraltafel und 98 Abbildungen. Mark 10.

Oppenheimer, C., Die Fermente u. ihre Wirkungen. Leipzig 1900. gr. 8. Mark 10.

Park, J., Cyanide Process of Gold Extraction. 3. edition. London 1900. 8. 136 pg. with plates and illustrations. cloth. Mark 6,20.

Pechmann, H. v., Tafeln zu qualitativen chemischen Analyse zum Gebrauche im chemischen Laboratorium des Staates zu München. 8. Auflage, revidiert von **O. Piloty**. München 1900. 8. 40 SS. Mark 1,70.

Raoult, F. M., Tonométrie. (Détermination des tensions de vapeur des dissolutions.) Paris 1900. 8. 116 pg. av. 7 figures. cart. Mark 1,80.

Richter, V. v., Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie. 9. Auflage, neu bearbeitet von **R. Anschütz**. (2 Teile.) Teil I: Chemie der Fettkörper. Bonn 1900. 8. XVI u. 705 SS. mit 10 Holzschnitten. Mark 13.

Rijn, J. J. L. van, Die Glykoside. Chemische Monographie der Pflanzenglykoside, nebst systematischer Darstellung der künstlichen Glykoside. Berlin 1900. gr. 8. XVI u. 511 SS. Leinenband. Mark 10.

Schmidt, L. M., Principles and Practice of artifical Ice-making and Refrigeration. London 1900. 8. 248 pg. with 87 figures. cloth. Mark 14,50.

Schneider, M., Leitfaden der organischen Chemie. Teil II: Die Ringverbindungen. Zürich 1900. gr. 8. Mark 2,80.
Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1898—1900, Mark 5,60.

Schönbein. — Der Baseler Chemiker Chr. Fr. Schönbein 100 Jahre nach seiner Geburt gefeiert von der Universität und Naturforschenden Gesellschaft in Basel. Basel (Verhandl. Naturf. Ges.) 1900. 8. 60 SS. Mark 1.

Somzée, L. et C. de, Les Précurseurs de Nernst. Paris 1900. 4. 4 pg. Mark 0,50.

Trotmann, S. R., Elementary inorganic Chemistry. Metals. London 1900. 8. 182 pg. cloth. Mark 2,20.
Elementary non-metallic Chemistry. 1890. 192 pg. cloth. Mark 2,20.

Tschirch, A., Die Harze u. die Harzbehälter. Historisch-kritische u. experimentelle in Gemeinschaft mit zahlreichen Mitarbeitern ausgeführte Untersuchungen. Leipzig 1900. gr. 8. VIII u. 417 SS. mit 6 Tafeln (1 koloriert). Mark 18.

Vogelensang, A., Watergas en zijne toepassingen. Utrecht 1900. gr. 8. 60 pg. Mark 2.

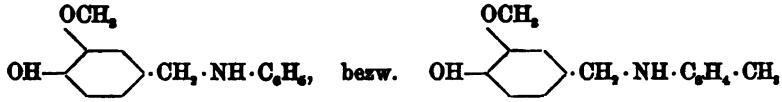
Zenker, W., Lehrbuch der Photochromie (Photographie der natürlichen Farben). Neu herausgegeben von B. Schwalbe. Braunschweig 1900. gr. 8. XIII und 157 SS. Mark 4.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Organische Verbindungen, verschiedene. **Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Oxybenzylanilin und Homologen. Anhydroformaldehydverbindungen* primärer aromatischer Amine vereinigen sich nicht nur mit Aminen zu *Amidobenzylanilin* und seinen Derivaten, sondern auch mit Phenolen zu *Oxybenzylanilin* und seinen Homologen. Als Kondensationsmittel können Chlorzink oder Alkaliphenolat Verwendung finden; es findet dann die Vereinigung langsam schon in der Kälte statt. Ohne Kondensationsmittel erreicht man dasselbe Resultat durch Erwärmen auf dem Wasserbad. Das aus *Anhydroformaldehydanilin* und Phenol erhaltene o-Oxybenzylanilin bildet, aus A. unkrystallisiert, weifse Blättchen, F. 108°, l. sowohl in SS., als in Alkalien. Aus der alkal. Lsg. wird er durch Kohlensäure ausgefällt. Der Körper ist identisch mit dem von Emmerich (Liebig's Ann. **24**. 344) durch Reduktion von Oxybenzylidenanilin und von Paal & Senninger (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1803) aus Saligenin und Anilin erhaltenen o-Oxybenzylanilin. Aus *Anhydroformaldehyd-p-toluidin* und Phenol entsteht das *o-Oxybenzyl-p-toluidin* (Liebig's Ann. **241**.

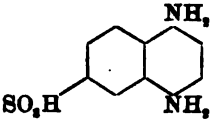
347; Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1804). Die Kondensationsprodd. des *Guajakols* mit Anhydroformaldehydanilin und Anhydroformaldehyd-p-toluidin (*Oxymethoxybenzylanilin*, bezw. *Oxymethoxybenzyl-p-toluidin*) sind beide dickflüssige Öle, die bis jetzt nicht krystallisiert erhalten wurden. Sie sind sowohl in SS., als auch in Alkalien l. und werden aus letzterer Lsg. durch Kohlensäure ausgefällt. Ihre alkoh. Lsg. wird durch Eisenchlorid schmutzig gelbbraun, durch Chlorkalk gelbrot gefärbt. Da aus diesen Verbb. nach dem Verf. der Patentschriften 91503 und 92084 (C. 97. I. 1007 und 97. II. 456) *Vanillin* erhalten wird, so kommt den Kondensationsprodd. des Guajakols die Formel:



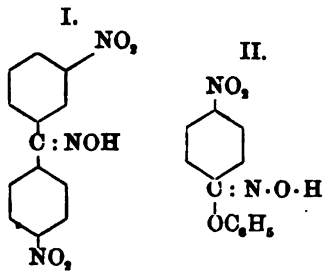
zu. Das Oxybenzylanilin und seine Homologen sollen unter Benutzung der Verf. obengenannter Patente zur Darst. von Oxybenzaldehyden, insbesondere zur Darst. von Vanillin dienen. (Patentbl. 21. 568. DRP. 109498. 13/3. 98.)

Vittorio Pozzo, Genua, *Verfahren zur Umwandlung von Gerbholzextrakten, besonders Quebrachoextrakt.* Behufs Umwandlung von Gerbholzextrakten, besonders Quebrachoextrakt, in Prodd., welche sich in W. leicht und vollständig lösen, werden die Extrakte, beispielsweise gewöhnliches Quebrachoextrakt von 25° Bé., mit einer etwa 5% betragenden Menge eines Ketons, z. B. Aceton, bei einer von der Natur des Ketons abhängigen Temperatur von 100—150° behandelt. (Patentbl. 21. 568. DRP. 109581. 20/7. 98.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des Monacet-α_1-α_2-naphtylendiamins.* Durch Kochen von α_1-α_2-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäure mit Eg. und essigsaurem Natrium erhält man gemäfs der englischen Patentschrift 17064/1896 eine Monacetylverb. Bei Anwendung der α_1-α_2-Naphtylen-$\beta_2(\beta_4)$-sulfosäure führt dieses Verf. nicht zum Ziel. Die *Monacetylverbindung der α_1-α_2-Naphtylendiamin-$\beta_2(\beta_4)$-sulfosäure* (s. nebenstehende Formel) wird dagegen in glatter Weise erhalten, wenn man die Sulfosäure in Form ihrer Salze in wss. Lsg. mit der theoretischen oder der annähernd theoretischen Menge Essigsäureanhydrid behandelt. Die Eigenschaften der so dargestellten Monacetylverb. stimmen mit den in den Patentschriften 66354 und 74177 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. R. 300 u. 27. R. 692) für sie angegebenen überein. Die Säure soll zur Herstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden. (Patentbl. 21. 568. DRP. 109609. 3/12. 98.)



Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Oximen aromatischer Nitrokörper.* Gemäfs Patent 107095 lassen sich aromatische Nitrokörper, die in o- oder p-Stellung zur Nitrogruppe ein Methyl enthalten, mit Salpetrigsäureestern zu Oximen von Nitroaldehyden kondensieren. Diese Reaktion läfst sich auch auf solche Nitrokörper übertragen, welche an Stelle der Methylgruppe eine nicht mit einem negativen Radikal verbundene Methylengruppe enthalten. So erhält man aus o-Nitroäthylbenzol mit Amylnitrit und Natriumäthylat gemäfs der bereits im Hauptpatent entwickelten Gleichung *o-Nitroacetophenonoxim*. Es krystallisiert aus h. verdünntem A. in feinen Nädelchen vom F. 115°, ll. in A., Ä. und Bzl., swl. in Lg. In Ätzalkalien löst es sich mit gelber Farbe und wird durch SS. oder Kohlendioxyd aus dieser Lsg. ausgeschieden. Das m-p¹-Dinitrobenzophenonoxim (Formel I) krystallisiert aus Bzllg. in Primen, F. 130—135°. Es erwies sich identisch mit dem aus m-p¹-Dinitrobenzophenon und Hydroxylamin erhaltenen



Oxim. Die Phenyl-p-nitrobenzylhydroxamsäure (Formel I) krystallisiert aus Ballg. in Nadeln, F. 108°. In Ätzalkalien ist sie mit gelber Farbe l. und wird durch Kohlendioxyd aus dieser Lsg. gefällt. In analoger Weise entstehen aus *m-p¹-Dinitrodiphenylmethan* und aus *p-Nitrobenzylphenyläther m-p¹-Dinitrobenzophenonoxim*, bezw. *Phenyl-p-nitrobenzylhydroxamsäure*. Die Rk. verläuft also analog wie bei der B. von Isonitrosoverbb. durch Einw. von Amylnitrit und Natriumäthylat auf aromatische Verbb., welche eine mit einem negativen Radikal verbundene Methylengruppe enthalten (vgl. LIEBIG's Ann. **250**. 163.; **291**. 280). Die neuen Substanzen sollen zur Darst. von Ketonen, z. B. o-Nitroacetophenon, dienen. (Patentbl. **21**. 568. DRP. 109663. 16/12. 98.; Zus.-Pat. zu 107095. 2/9. 98.; vgl. C. **1900**. I. 886.)

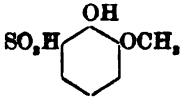
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Leukobasen der Triphenylmethanreihe*. Wenn man *Tetralkyldiamidobenzhydrole* mit o-Toluidin, bezw. dessen Alkylderivaten (Benzyl-o-toluidin und Dimethyl-o-toluidin) mittelst starker Schwefelsäure kondensiert, erhält man Leukobasen, die von den bisher bekannten, aus denselben Komponenten erhältlichen durchaus verschieden sind, da sie bei der Oxydation grüne Farbstoffe liefern, während nach den Angaben der Patentschrift 96230 (vgl. C. **98**. I. 1255) nur violette Farben unter Anwendung derselben Komponenten erhalten werden können. (Patentbl. **21**. 568. DRP. 109664. 16/4. 99.)

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung methylierter Harnsäuren*. Gemäfs Patent 105345 werden die am Stickstoffatom (7) methylierten Harnsäuren durch Reduktion der gemäfs Patent 102158 (vgl. C. **99**. I. 1262) hergestellten Monoformaldehyd- oder Oxymethylenverbb. der Harnsäure u. ihrer Alkylderivate erhalten:

$$R:N\cdot CH_2(OH) + H_2 = R:N\cdot CH_3 + H_2O.$$

Man kann nun die Anwendung der fertigen Monoformaldehydverbb. umgehen, indem man Harnsäure, bezw. ihre Alkylderivate bei Gegenwart von Formaldehyd der Einw. eines Reduktionsmittels unterwirft, so dafs die Entstehung und die Reduktion der Oxymethylverb. in einer und derselben Operation erfolgt. Die Patentschrift beschreibt die Darst. der (7)-*Methylharnsäure* und der (3,7)-*Dimethylharnsäure*. (Patentbl. **21**. 627. DRP. 109665. 4/5. 99.; Zus.-Pat. zu 105345. 17/11. 97.; vgl. C. **1900**. I. 270.)

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, Baden, *Verfahren zur Darstellung einer krystallisierten Guajakolsulfosäure*. Molekulare Mengen von geschmolzenem, reinem Guajakol und konz. Schwefelsäure werden unter Umrühren langsam gemischt, wobei darauf zu achten ist, dafs die Temperatur nicht über 70—80° hinausgeht. Nach beendeter Sulfurierung wird die überschüssige Schwefelsäure aus dem schwach rosa gefärbten Reaktionsgemisch nach den bei Phenolsulfosäuren üblichen Verff. entfernt. Dieselbe Guajakolsulfosäure kann auch erhalten werden, indem man festes, gepulvertes oder geschmolzenes Guajakol in der Kälte mit den angegebenen Mengen konz. Schwefelsäure vermischt und die hierbei teilweise schon stattfindende Sulfurierung durch nachträgliches Erwärmen auf 70—80° beendet. Die reine Guajakolsulfosäure, der wahrscheinlich die nebenstehende Konstitutionsformel zukommt, krystallisiert aus ihrer konz. wss. Lsg. oder aus verd. A. in weifsen Blättchen, die bei 270° noch nicht schmelzen und sich in 3 Teilen W. von 15° und in 1 Teil kochendem W. auflösen. In A. ist die S. äufserst swl., unl. in Ä., Bzl., Chloroform, Aceton etc. Konz. Schwefelsäure löst die S. auch beim Erwärmen farblos auf. Der Geschmack der reinen S. ist nur schwach bitter, ohne in irgend einer Weise an den des Guajakols zu erinnern. In der Kalischmelze liefert sie einen *Pyrogallolmonomethyläther*. Silbernitrat wird von der S. langsam schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen reduziert. Mit Eisenchlorid giebt die S. eine blaue Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak in hellgelb umschlägt. Die Metallsalze dieser Guajakolsulfosäure können erhalten werden durch Sättigen der wss. Lsg. der S. mit den Mono- oder Bikarbonaten der entsprechenden Metalle oder durch Wechselzers. des guajakolsulfosauren Bariums mit den Sulfaten der entsprechenden Metalle. Die Salze geben in verd., wss. Lsg. mit wenig Eisenchlorid eine veilchenblaue Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak in hellgelb übergeht. Die Salze sind geruchlos, fast ohne Geschmack, wirken nicht ätzend auf die



Schleimhäute und sollen deshalb, wie auch die S. selbst, medizinische Anwendung finden, da die Vorteile gegenüber dem freien Guajakol aus den genannten Eigenschaften deutlich zu ersehen sind. Wenn man 1 Teil guajakolsulfosaures Kalium mit 3—5 Teilen Ätzkali bei 300—360° C. während ca. einer halben Stunde verschm., die Schmelze ansäuert, ausäthert, den Ä. abdestilliert, den Rückstand nochmals in Ä. aufnimmt, mit Tierkohle behandelt und das Lösungsmittel wieder verdunstet, so hinterbleibt ein wenig gefärbtes Öl, das schon nach einigen Augenblicken krystallinisch erstarrt. F. 66—67° C., in wenig wss. Alkali lösen sie sich mit intensiv grüner Farbe, welche ziemlich beständig ist und sich an der Luft nur langsam — im Verlauf von 15—30 Minuten, je nach der Konzentration des Alkalis, verändert und in braun übergeht. Silbernitrat wird langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim gelinden Erwärmen reduziert. Der neue Körper ist vermutlich *Pyrogallolmonomethyläther*. (Patentbl. **21**. 569. DRP. 109789. 10/3. 98.)

Chemische Fabrik von Heyden, Aktiengesellschaft, Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von chlorhaltigen Derivaten der Basen der Pyridinreihe.* Kohlenoxychlorid, $COCl_2$, *Perchlormethylformiat*, $CO<^{Cl}_{O\cdot CCl_3}$, sowie *Hexachlordimethylcarbonat*, $CO<^{O\cdot CCl_3}_{O\cdot CCl_3}$, geben mit den Basen der Pyridinreihe, gleichgültig, welche der drei Substanzen mit der Base zusammengebracht wird, stets dasselbe Prod.

So wird aus Pyridin ein chlorhaltiges Derivat in der Form eines citronengelben, mikrokrystallinischen Pulvers der Formel $C_5H_5N(Cl)\cdot CO\cdot (Cl)NC_5H_5$ erhalten. Gleichfalls in der Form gelber Pulver werden solche Chlorkörper von den Homologen des Pyridins erhalten. Die neuen Verbb. werden als *Chlorcarbonyle* bezeichnet. Außer dem *Pyridincarbonyl* beschreibt die Patentschrift noch die Darst. des *α-Pikolinchlorcarbonyls* und des *Lutidinchlorcarbonyls*.

Die neuen Prodd. zersetzen sich mit W. gemäfs folgender Gleichung:

$$(Cl)NC_5H_5\cdot CO\cdot C_5H_5N(Cl) + H_2O = 2(C_5H_5N\cdot HCl) + CO_2.$$

Mit Alkoholen und Phenolen werden Kohlensäureester erhalten:

$$(Cl)NC_5H_5\cdot CO\cdot C_5H_5N(Cl) + 2ROH = 2(C_5H_5R\cdot HCl) + CO(OR)_2.$$

Die neuen Prodd. sollen zur Darst. von Kohlensäurerestern und als wasserabspaltende Agenzien verwendet werden. (Patentbl. **21**. 628. DRP. 109933. 27/5. 98.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von o-Chlorbenzaldehyd.* Entgegen den früheren Angaben wurde festgestellt, dafs das bei der unvollständigen Chlorierung des o-Nitrotoluols gewonnene Reaktionsprod. neben unverändertem Nitrotoluol nicht nur das gewünschte o-Nitrobenzylchlorid, sondern aufser verschiedenen anderen Nebenprodd. Chlortoluol und Chlorbenzylchlorid enthält. Bei der Verarbeitung des Rohprodukts gemäfs den Patenten 48722 und 104360 (vgl. **99**. II. 951) kann die o-Chlorverb. in lohnender Weise gewonnen werden. Da der Chlorbenzylalkohol viel leichter flüchtig ist als der Nitrobenzylalkohol, kann aus dem gemäfs Patent 104360 gewonnenen o-substituierten Rohbenzylalkohol der o-Chlorbenzylalkohol nebst dem o-Nitrotoluol und dem o-Chlortoluol mit Wasserdampf übergetrieben werden, während der o-Nitrobenzylalkohol zurückbleibt. Aus dem Destillat wird der durch Oxydation aus dem o-Chlorbenzylalkohol entstehende o-Chlorbenzaldehyd durch Überführung in seine Bisulfitverb. von seinen Begleitern abgetrennt. Man kann aber auch, allerdings weniger vorteilhaft, ohne vorgängige Trennung der Benzylalkohole oxydieren und erst das aus den Bisulfitverbb. abgeschiedene Gemisch der Aldehyde durch Vakuumdestillation in o-Nitrobenzaldehyd und o-Chlorbenzaldehyd zerlegen. (Patentbl. **21**. 711. DRP. 110010. 26/2. 98.)

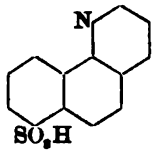
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde.* Bei der Oxydation von aromatischen Dibenzylaminen tritt eine Abspaltung von Aldehyd gemäfs folgender Gleichung ein:

$$\begin{matrix}RCH_2\\RCH_2\end{matrix}>N\cdot C_6H_5 + O = R\cdot C<^{O}_{H} + \underset{R\cdot CH_2}{\overset{H}{}}>N-C_6H_5.$$

Da das so entstehende monobenzylierte Amin nach Patent 91503 (vgl. **97**. I.

1007) durch Oxydation in Benzylidenanilin übergeht, das durch Mineralsäuren in Aldehyd und Amin gespalten wird, kann man aus dem Dibenzylamin beide Benzylgruppen als Aldehyd abspalten unter Erzeugung eines primären Amins. Man kann so *Benzaldehyd, o- und p-Nitrobenzaldehyd* gewinnen, und zwar aus *Dibenzylanilin, Dibenzyltoluidin* oder *Dibenzylxylidin* oder aus den Dibenzylverbb. der Sulfosäuren dieser Basen, bezw. aus den entsprechenden o- und p-Nitroverbb. (Patentbl. **21**. 712. DRP. 110173. 26/2. 98.)

Chr. Rudolph, Offenbach, *Darstellung von Dioxy-α-naphtochinolin.* Während nach den Angaben REED's (J. pr. Chem. [2] **35**. 310) die Vers. zur Darst. eines Dioxydimethyl-β-naphtochinolins aus dem disulfurierten Dimethyl-β-naphtochinolin ein befriedigendes Ergebnis nicht hatten, kann man ein Dioxy-α-naphtochinolin aus der sulfurierten α_1-α_2-Naphtochinolinsulfosäure durch Erhitzen mit Alkalien darstellen. Die α_1-α_2-Naphtochinolinsulfosäure (s. nebenstehende Formel) wird nach dem Verf. des Patents 26430 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. R. 147) aus α_1-α_2-Naphtylaminsulfosäure hergestellt und mit rauchender Schwefelsäure in die Disulfosäure übergeführt. Die Disulfosäure giebt beim Erhitzen mit hochprozentiger Natronlauge auf 200—220° das Dioxy-α-naphtochinolin. Dasselbe krystallisiert aus wss. A. in langen, glänzenden Nadeln, F. ungefähr 290—295°. Der F. läfst sich nicht genau beobachten, da sich die Dioxyverb. schon vorher sehr dunkel färbt. In W. swl., dagegen in Natronlauge und in w. Sodalsg. mit gelblicher Farbe. Das salzsaure Salz ist intensiv gelb gefärbt und läfst sich aus seiner wss. Lsg. leicht aussalzen. Diazonaphtionsäure giebt mit der sodaalkalischen Lsg. des Dioxynaphtochinolins einen braunroten Azofarbstoff, der durch SS. reinblau gefärbt wird. Das Prod. soll zur Darst. von Farbstoffen und pharmazeutischen Präparaten benutzt werden. (Patentbl. **21**. 664. DRP. 110175. 14/5. 99.)



Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von o- und p-Nitrobenzylanilinsulfosäure und deren Homologen.* Läfst man auf das Einwirkungsprod. von Chlor oder Brom auf o- oder p-Nitrototuol, welches etwa 50% Chlorid oder Bromid enthält, eine Anilinsulfosäure oder ein Homologes derselben einwirken, so entsteht das Alkalisalz der o- oder p-Nitrobenzylanilinsulfosäure (vgl. Patentschrift 109608; C. **1900**. II. 408), welches — als in W. l. — leicht und vollkommen getrennt werden kann von dem in W. unl. o- oder p-Nitrototuol, welch letzteres unmittelbar zu einer neuen Chlorierung oder Bromierung benutzt wird. (Patentbl. **21**. 868. DRP. 111210. 21/2. 97.)

Hofmann Hachf., Meerane i. S., *Verfahren zur Darstellung von Salicylessigsäure.* Die Salicylessigsäure kann in gröfserer Ausbeute als nach dem Hauptpatent erhalten werden, wenn man an Stelle des Salicylamids die Anilide der Salicylsäure mit chloressigsauren Salzen in Wechselwirkung bringt. Die so erhaltene *Salicylanilidacetsäure* krystallisiert aus 30%igen A. in weifsen, bei 159° schmelzenden Nädelchen; sie löst sich schwer in siedendem W., ist fast unlöslich in kaltem W., äufserst ll. in A. und ll. in Ä. In siedendem Benzol l. sich die Salicylanilidacetsäure schwer, und beim Erkalten der Lösung krystallisiert sie in Nädelchen aus. In Sodalösung l. sie sich unter Entw. von Kohlensäure, und aus der erhaltenen Lsg. fällt Natronlauge das Natriumsalz. Bei längerem Kochen mit Ätzalkalien wird die Salicylanilidacetsäure glatt in Anilin und Salicylessigsäure gespalten. (Patentbl. **21**. 665. DRP. 110370. 7/9. 99. Zus.-Pat. 93110. 14/6. 96. C. **97**. II. 1016.)

Ernst Erdmann und **Hugo Erdmann**, Halle a. S., *Verfahren zur Darstellung eines Riechstoffes: Anthranilsäuremethylester.* Durch Behandeln einer methylalkoholischen Lsg. von Anthranilsäure mit Mineralsäuren und Zerlegung des entstandenen Estersalzes durch Soda wird der Methylester der Anthranilsäure erhalten. Er ist eine in grofsen, flächenreichen Krystallen krystallisierende Substanz vom Schmelzpunkt 23,5°, dem Siedepunkt 127° bei 11 mm Druck, dem spez. Gewicht 1,163 bei 26°, ll. in Mineralsäuren, A., Ä. und anderen organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer l. in W. Besonders bemerkenswert ist sein angenehmer Blumengeruch, der an Orangeblüten erinnert. Die Substanz soll daher in der der Parfümerie Verwendung finden. (Patentbl. **21**. 665. DRP. 110386. 22/5. 98.)

Heine & Co., Leipzig, *Verfahren zur Gewinnung des Santalols.* Durch Frak-

tionierung des ostindischen Sandelholzöles bei gewöhnlichem Luftdruck, Analyse einer Fraktion und Überführung in den entsprechenden Essigsäureester hat man schon früher ermittelt, dafs das ostindische Sandelholzöl zu ca. 90 % aus alkoh. Verb. besteht, welche wahrscheinlich der Gruppe der Sesquiterpenalkohole, $C_{15}H_{25}OH$, angehören. Bei diesem Verf. können einerseits gewisse Bestandteile des Sandelholzöles nicht entfernt werden, weil sie ungefähr gleich hoch wie Santalol sieden, andererseits entstehen bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck brenzliche Prod. Ein nur ganz schwach riechendes Santalol von grofser Reinheit läfst sich nun gewinnen, wenn man das rohe Sandelholzöl mit Alkalien oder analog wirkenden Mitteln verseift und das verseifte Öl im Vakuum fraktioniert destilliert. Bei der Verseifung werden einzelne sonst schwer zu entfernende Verunreinigungen zerstört. Das Santalol soll als Arzneimittel an Stelle des Sandelholzöles Verwendung finden. (Patentbl. **21**. 712. DRP. 110485. 4/1. 98.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Nitroso- und Nitroverbindungen aus primären aromatischen Monaminen.* Durch Anwendung der gebräuchlichen Oxydationsmittel konnte man bisher nicht durch eine glatte Reaktion und in nennenswerter Menge von Anilin zum Nitrobenzol gelangen; es entstanden vielmehr kompliziertere Kondensationsprod. oder Prod. einer weitgehenden Oxydation, z. B. bei alkal. Oxydation: Azobenzol und Phenylchinondiimid, in neutralen Lsgg.: Mauvein, Anilinschwarz, bei saurer Oxydation: Emeraldin und schliefslich Chinon. Auch die Einw. der Persulfate zeigt im allgemeinen den geschilderten Verlauf, so tritt in saurer Lsg. reichliche Bildung von Emeraldin ein. Stellt man aber zuerst aus den überschwefelsauren Salzen entsprechend dem Verf. des Pat. 105758 (vgl. C. **1900**. I. 445.) durch Auflösen in einer stärkeren S., vorzugsweise konzentrierter Schwefelsäure, das in Pat. 105857 beschriebene Umwandlungsprod. der freien Überschwefelsäure her, so kann man in neutraler Lsg. die Amidogruppe aromatischer primärer Monamine, wie Anilin, in Nitrosokörper überführen. War die Umwandlung des Persulfats vollständig, so treten neben Nitroso-, bezw. Nitrobenzol die sonst durch Persulfate gebildeten orangebraunen und hochmolekularen Oxydationsprod. nicht mehr auf. (Patentbl. **21**. 759. DRP. 110575. 2/6. 98.)

Neue Patente.

Unter dieser Rubrik werden von jetzt ab Berichte über die neuesten vom Patentamt herausgegebenen Patentschriften chemischen Inhaltes gebracht werden, um eine schnellere Berichterstattung über die Patentlitteratur zu bewirken.

Aufser Klasse, Unterklasse, Nummer und Gültigkeitsdatum des Patentes ist in der Überschrift das Datum der Ausgabe der Patentschrift in [ ] angegeben.

Kl. 12 k. Nr. 112682 vom 10/6. 99., bezw. 13/2. 99. [3/7. 1900].

Arthur Miolati, Rom, *Verfahren zur Darstellung von Ammoniumperchlorat.* Die Schwierigkeit der Trennung des swl. Ammoniumperchlorats von dem bei seiner Darst. aus Natriumperchlorat und Chlorammonium nebenbei entstehenden Kochsalz wird durch Anwendung von Calcium- oder Magnesiumperchlorat zur Umsetzung mit dem Chlorammonium beseitigt, da hierbei nur ll. Chlorcalcium, bezw. Chlormagnesium als Nebenprod. entsteht. Das Chlorcalcium wird durch Elektrolyse wieder in Perchlorat übergeführt, so dafs sich das Chlorammonium ohne Abfall von Nebenprodd. in Ammoniumperchlorat umwandeln läfst.

Bei dem Verf. von ALVISI (vgl. DRP. 103993; C. **99**. II. 813) wird auch vom Natriumperchlorat ausgegangen und die B. des Kochsalzes durch Anwendung von Ammoniumnitrat statt des Ammoniumchlorids vermieden.

Kl. 12 o. Nr. 112630 vom 6/6. 99. [3/7. 1900].

Otto Helmers, Hamburg, *Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Erdalkali- u. Schwermetallsalzen der bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle*

und ähnliche Kohlenwasserstoffe entstehenden Säuren, sowie der diesen löslichen Salzen entsprechenden freien Säuren. Die im DRP. 99124 (vgl. C. **98**. II. 1192) enthaltene Angabe, daſs die Erdalkali- und Schwermetallsalze der *Ichthyolsulfosäure* in W. unl. sind, ist nur insofern richtig, als der gröſste Teil der in der sogen. Ichthyolsulfosäure und den entsprechenden Substanzen enthaltenen SS. unl. Erdalkali- und Schwermetallsalze bildet. Dagegen bleibt ein kleiner Teil bei der Überführung in die erwähnten Salze in W. gel., und man gewinnt aus der wss. Lsg. durch Eindampfen die l. Salze. Diese unterscheiden sich von den unl. Salzen durch höheren Gehalt an Schwefel u. an Metall. Das Barytsalz bildet eine gelbbraune, leicht pulverisierbare, kaum hygroskopische, bitter schmeckende M., ll. in W. mit gelblicher Farbe. Ag- und Hg-Salz scheiden schon beim Stehen der wss. Lsg., rascher beim Erwärmen, reduziertes Metall ab.

Die freien SS. werden aus den Salzlsgg. durch Ausfällen der Base und Eindampfen der abfiltrierten Lsg. dargestellt.

Kl. 12 p. Nr. 112631 vom 16/6. 99. [3/7. 1900].

Kalle & Co., Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung einer Oxycarbonsäure des Phenyldihydrochinazolins.* Geht man bei dem Verf. des DRP. 51712 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. Ref. 530) von p-Amidosalicylsäure aus, indem man diese mit o-Nitrobenzylchlorid kondensiert, die entstandene *o-Nitrobenzyl-p-amidosalicylsäure* durch Kochen mit Ameisensäure formyliert und die Formylverb. reduziert, so erhält man *Dihydrochinazolinphenyloxycarbonsäure;* weiſses Pulver, das sich beim Erhitzen zers.; bildet mit Essigsäure, Salzsäure und Schwefelsäure gut krystallisierende Salze, die aber durch Einw. von W. zers. werden.

Kl. 12 q. Nr. 112545 vom 6/8. 99. [9/7. 1900].

F. Raschig, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Trennung von m- u. p-Kresol.* Durch wiederholte fraktionierte Dest. des technischen Kresolgemisches gelangt man zu einem Kresolgemisch, das aus ungefähr 60% m-Kresol u. 40% p-Kresol besteht. Zur Trennung des m- und p-Kresols sulfuriert man dieses Gemisch mit mindestens dem gleichen Gewicht rauchender oder dem $1^1/_2$-fachen Gewicht konz. Schwefelsäure. In der überschüssigen Schwefelsäure bleibt die Sulfosäure des m-Kresols gel., während die p-Kresolsulfosäure auskrystallisiert. Aus den voneinander getrennten Sulfosäuren gewinnt man die Kresole durch Zerlegung mit überhitztem Wasserdampf. Wie die freien Sulfosäuren verhalten sich auch ihre Natriumsalze zu überschüssiger Schwefelsäure, so daſs man aus dem Sulfurierungsgemisch das p-Kresol auch in Form des p-kresolsulfosauren Natriums abtrennen kann.

Kl. 22 a. Nr. 112713 vom 26/4. 98. [2/7. 1900].

A. Gallinek, Herrschaft Krysanowitz, Post Zawisna, O.-S., *Verfahren zur Herstellung schwarzer Farbstoffe auf der Faser mit substituierten Amidonaphtimidazolen.* Das *α_2-Amido-μ-methyl-α_1-β_1-naphtimidazol*, $NH_2 \cdot C_{10}H_5 < \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > C \cdot CH_3$, liefert bei der Kuppelung mit Tetrazoverbb. *schwarze* Farbstoffe. Dies beruht anscheinend darauf, daſs die Imidgruppe des Imidazolkerns als zweites Auxochrom fungiert. Wegen der Schwerlöslichkeit der Farbstoffe werden sie direkt auf der Faser erzeugt. Statt des Amidomethylnaphtimidazols läſst sich auch das entsprechende μ-Phenylhomologe (vgl. LIEBIG's Ann. **208**. 331) — irrtümlich als *Benzdiamidonaphtylamid* beschrieben — verwenden.

Entgegen den bisherigen Litteraturangaben wird das Amidomethylnaphtimidazol als ganz stabil u. gut krystallisiert, auch aus W., in der Kälte swl., beschrieben.

Kl. 22 a. Nr. 112819 vom 5/3. 98. [11/7. 1900].

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe aus Pikraminsäure.* Durch Kombination von m-Toluylendiamin oder m-Phenylendiamin mit diazotierter Pikraminsäure werden Farbstoffe erhalten, die auf chromgebeister Wolle braune Nüancen von groſser Intensität und Waschechtheit erzeugen. Das Natronsalz des Farbstoffs aus m-Toluylendiamin und diazotierter Pikraminsäure ist ll. in h. W., wl. in k. W.; Essigsäure färbt die rotgelbe wss. Lsg. blauviolett und fällt in konz. Lsg. den Farbstoff. In konz. Schwefelsäure löst sich das Natriumsalz mit gelbroter Farbe.

Kl. 22 b. Nr. 113011 vom 17/10. 99. [11/7. 1900].

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe.* Die *Mononitroanthrachinonmonosulfosäuren* (α u. β nach Claus, Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 1514) sind befähigt, mit aromatischen Aminen unter B. von Farbstoffsulfosäuren zu reagieren. Wahrscheinlich tritt an Stelle der Nitrogruppe der betreffende Alphylaminrest, so dafs die neuen Farbstoffe als *Monoalphylmonoamidoanthrachinonmonosulfosäuren* aufzufassen wären. Sie färben sowohl chromgebeizte als ungebeizte Wolle in roten, violetten und braunen Tönen.

Zur Darst. der Farbstoffe wird die betr. Nitrosulfosäure mit dem aromatischen Amin auf den Kp. des letzteren erhitzt, der Farbstoff aus der alkoh. Lsg. der Schmelze durch Ä. als krystallinisches Pulver abgeschieden.

Die Eigenschaften einiger so hergestellter Farbstoffe sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Kondensation von	Aussehen des Pulvers	Wasser	Natriumcarbonat	Natriumhydrat	Alkohol	Schwefelsäure	Färbung auf chromierter Wolle
β-Nitroanthrachinonmonosulfosäure + Anilin	violett	violett	Farbe unverändert, im Überschufs unl.		kirschrot	grünlich-olive	violettrot
β-Nitroanthrachinonmonosulfosäure + p-Toluidin	braun-violett	violett	rotviolett	violett	bläulich-kirschrot	braun	blaustichig bordeaux
			im Überschufs unl.				
β-Nitroanthrachinonmonosulfosäure + o-Toluidin	violett-braun	violettrot	Farbe unverändert, im Überschufs unl.		kirschrot	olive	braunrot
β-Nitroanthrachinonmonosulfos. + α-Naphtylamin	braun	braun	unverändert		braun	bräunlich-violett	braun
α-Nitroanthrachinonmonosulfosäure + p-Toluidin	violett-braun	rötlich-violett	kirschrot	rotviolett	kirschrot	schmutzig olive	bordeaux
			im Überschufs unl.				

Kl. 22 g. Nr. 112338 vom 16/12. 98. [4/7. 1900].

P. J. Bachem, Köln a/Rh., *Verfahren zur Erzeugung wechselnder Bilder bei Temperaturwechsel.* Auf ein und demselben Fleck der mit Bildern zu versehenen Fläche werden zwei verschiedene Zeichnungen übereinander angebracht, wovon die eine mit solchen Farben koloriert ist, welche nur bei gewöhnlicher Temperatur sichtbar sind, bei Erwärmung dagegen verschwinden, die andere aber mit solchen Farben, welche umgekehrt nur in der Wärme sichtbar, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen verschwunden sind. Dabei wird dafür gesorgt, dafs die verschiedenen Farben einander nicht gegenseitig beeinflussen oder zerstören.

Schlufs der Redaktion: den 30. Juli 1900.

Von **R. FRIEDLAENDER & SOHN** in **Berlin, NW., Carlstr. 11**

sind in sauberen und vollständigen Exemplaren zu beziehen:

Annalen d. Physik u. Chemie 1790—1895. Vollständige Reihe: Journal d. Physik v. Gren, Annalen d. Physik v. Gilbert, Poggendorff, Wiedemann, mit allen Supplem.-Bdn., Beiblättern u. Registern. Gutes Exemplar, in wohlerhaltenen Einbänden. ℳ 3600.—

Annales de Chimie et de Physique. Paris. Depuis le commencement en 1789 jusqu'en 1893 incl., les 6 séries avec toutes les tables, en 341 volumes. Exemplaire complet. ℳ 2400.—

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Vollständig von Beginn an, 1868—1898 incl., mit 3 Generalregistern. Geb. u. br. Originalausgabe (kein Nachdruck). ℳ 900.—

Einzelne Bände und Serien sind ebenfalls vorräthig.

Berichte über d. Versammlgn. der Vereinig. bayerischer Vertreter der angew. Chemie, herg. v. Hilger, Kayser, List u. a. J. 1884—1892. 9 Hefte. Nürnberg u. Berlin 1884—93. gr. 8. ℳ 24.—

Bulletin de la Société Chimique et Répertoire. Paris. 1858—1893 compl. ℳ 850.—

Chemical News, ed. by W. Crookes. Vol. 1—40. 1860—79. 4. bd. ℳ 280.—

Chemical Society. Memoirs and Proceedings of the Chem. Soc. 3 vols cplte. 1841—48. London. 8. Lwdb. ℳ 170.—

— Journal and Proceedings of the Chemical Society of London for 1870—1893 incl. With Index. ℳ 320.—

Chemisches Centralblatt. 1830—1897 incl. Vollständiges Expl. ℳ 680.—

Dingler's Polytechnisches Journal. Compl. von Beginn an. Band 1—260. 1820—1885. Mit allen Tafeln und Registern. (2000 ℳ.) gebd. u. brosch. ℳ 700.—

Forschungsberichte über Lebensmittel und forense Chemie. 4 Bde. complt. 1893—97. ℳ 45.—

Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie. Bd. 1—30. 1862—91 m. 3 Reg.-Bdn. Gebd. ℳ 225.—

Gazzetta Chimica Italiana. Vol. 1—24. 1871—94. (480 ℳ.) ℳ 250.—

Jacobsen's Chem.-techn. Repertorium. Jahrg. 1—22, m. 4 Reg. Berl. 1862 bis 1885. geb. (210 ℳ.) ℳ 80.—

Jahresbericht der reinen Chemie, von Staedel. 9 Bde. 1874—83. (112 ℳ.) ℳ 36.—

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, von Berzelius, Liebig, Kopp u. s. w. Von Beginn an: 1822—1885. 67 Bde. m. 4 Reg. geb. ℳ 680.—

Journal für praktische Chemie. Neue Folge von H. Kolbe und u. E. v. Meyer. Bd. 1—54. 1870—1896 incl. Vollständig, gleichmässig gebunden. ℳ 450.—

Liebig's Annalen der Chemie, herausg. von Liebig u. Wöhler, mit Geiger u. Liebig's Magazin. Cmplt. 1822—1898 incl. mit allen Suppl.-Bdn. u. Registern. geb. Vollständ. Exemplar, in Originaldruck. ℳ 3500.—

Liebig u. Kopp: Jahresbericht der Chemie. Jahrg. 1—40. Giessen und Braunschw. 1847—1890 m. 3 Registerbdn. Cplt. geb. u. br. ℳ 620.—

Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie. Bd. 1—42, für 1855—1896. Mit 3 Registern. Cplt. (763 ℳ.) ℳ 440.—

Zeitschrift für Chemie, Physik u. s. w. Herausg. von Erlenmeyer, Kekulé, Cantor, Fittig u. A. 14 Bde. Cplt. 1858—71 incl. ℳ 320.—

Zeitschrift f. analytische Chemie v. Fresenius. Bd. 1—30. Jahrg. 1862—1891 m. Suppl. u. Registern. geb. ℳ 225.—

Zeitschrift für angewandte Chemie v. F. Fischer. 1887—97. ℳ 110.—

Zeitschrift f. physikalische Chemie herausgegeben von Ostwald und Van't Hoff. Bd. 1—25. 1887—98. ℳ 480.—

Zeitschrift des Vereins f. Rübenzuckerindustrie v. Scheibler u. Stammer. Bd. 1—48 m. 4 Regist. 1850—1898. Cplt. (2200 ℳ.) ℳ 1200.—

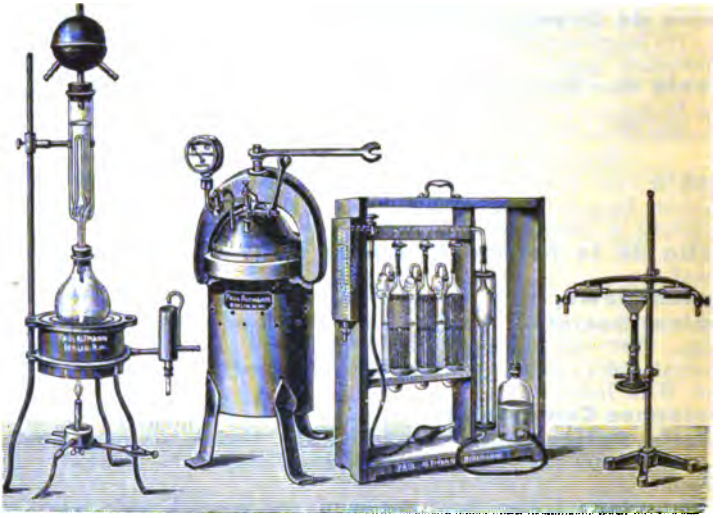
Zeitschrift, Neue, für Rübenzuckerindustrie von Scheibler, enthält alle Patentschriften etc. Bd. 1—41 incl. mit Reg. 1878—99. 4, mit vielen Tafeln. (1027 ℳ.) ℳ 185.—

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Schutz-Brillen.

Strasser'sche Normal-Schutzbrille D. R. G. M. 120381/82 in den Berufsfarben angepasst. Muster in Blechgehäuse mit Blech-Etui gegen Nachnahme von Mk. 1.40 in Baar.

J. G. Eisel jr., Griesheim a. M.

Universal-Schieber-Schutzbrille D. R. G. M. 132601 u. D. R. P. a. für grossen Widerstand etc. gegen Einsend. v. Mk. 1.70, für Rauch, Staub, gift. Gase etc. gegen Mk. 2.70 in Baar.

Preisgekrönt vom Verband der deutschen Berufsgenossenschaften. In Leipzig mit der silbernen, in Hannover mit der goldenen Medaille ausgezeichnet.

Eichene Fässer

2 à 200, 2 à 300 Liter, fast neu, billig **verkäuflich.**

D. Sandmann, Berlin, Alexandrinenstr. 105 6.

Görlitz, Wilhelmsplatz 14

sind 2 Räume, eingerichtet für ein chemisches **Laboratorium** mit der vollständigen Einrichtung der **Schlesischen Glühlichtfabrik,** sofort zu vermiethen, ev. letztere billig zu **verkaufen.** — Näheres **Dunkel, Moys** 0/L., Bahnhofstr. 12.

Caseïn

mehrere Qualitäten besonders preiswerth.

D. Müller & Co., Hamburg.

2 Sem.

Reform-Werkmeisterschule

Apolda i. Th.

Maschinenb., Elektrotech., Chem. Industrie. U. d. Aufs. hervorrag. Fachver. u. Industr. Städt. subv.

Prüfungskommissar.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 8.
S. 465–512.

Chemisches Central-Blatt.

1900. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Haefcke in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Organische Chemie. Arthur Schwantke, Zur Krystallform des Histidins 465. — F. Caubet, Verflüssigung von Gasgemischen 465. — Paul Sabatier und J. B. Senderens, Wirkung verschiedener fein verteilter Metalle, Platin, Kobalt, Eisen, auf Acetylen etc. 465. — G. Gustavson, Der Einfluß von Bromwasserstoffsäure auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Broms mit Trimethylen 465. — H. Loiseleur, Über eine neue komplexe Säure und ihre Salze: Palladooxalsäure und Palladooxalate 466. — L. Wintrebert, Über einige Osmyloxalate 466. — Jocelyn Field Thorpe, Die Konstitution des Natriumcyanessigesters etc. 466. — Jocelyn Field Thorpe u. William J. Young, Die cis- und trans-α-α_1-β-β-Tetramethylglutarsäuren 466. — F. H. Howles, Jocelyn Field Thorpe und William Udall, β-Isopropylglutarsäure etc. 467. — Albert Schultze, Die Benzoylverbb. der bei der Spaltung der Eiweißkörper entstehenden Amidosäuren 468. — St. Niemczycki, Über drei normale Butyltoluole 468. — F. D. Chattaway und K. J. P. Orton, Orthosubstituierte Stickstoffchloride und -bromide etc. 469; Die substituierten Stickstoffchloride und Stickstoffbromide, die sich vom o- und p-Acettoluid ableiten 469. — F. D. Chattaway, K. J. P. Orton und W. H. Hurtley, Die Stickstoffchloride, die sich vom m-Chloracetanilid ableiten lassen, und ihre Umbildungen 469. — A. Engler u. A. Hantzsch, Diazoniumhydrate und Diazohydrate 469. — A. Hantzsch, Über einige Syndiazotate 471; Syndiazocyanide und Diazoniumcyanide 472; Über die Natur der Diazohaloide 473. — J. Emerson Reynolds, Unterss. über Siliciumverbb. 474. — John Theodor Hewitt und William George Aston, Die Bromierung von Benzolazophenol 475. — J. Herzig, Studien über die Alkyläther der Phloroglucine 475. — Karl Konya, Über Derivate des 2-Methyl-1,3,4,5-phentetrols 475. — St. Opolski, Zur Kenntnis der negativen Natur organischer Radikale 476. — J. Bougault, Synthese der Paramethoxyhydratropasäure 476. — Siegfried Ruhemann u. H. E. Stapleton, Kondensation von Acetylendicarbonsäureäthylester mit Basen etc. 477. — Jan Piepes-Poratyński, Über die Polymerisation des p-Tolunitrils 477. — Georg Wagner und Waclaw Brykner, Bornylen, ein neues Terpen 477. — Frederic Stanley Kipping, Isomere, partiell racemische Salze, welche fünfwertigen Stickstoff enthalten 477. — Hugo von Soden, Bestandteile des ostindischen Sandelholzöles 478. — Friedrich Müller, Zur Kenntnis des ostindischen Sandelholzöles 479. — G. v. Georgievics, Zur Kenntnis der gefärbten Rosanilinbase etc. 481. — Gilbert Thomas Morgan, Die Einwirkung von Formaldehyd auf Amine der Naphtalinreihe 481. — Adalbert Engler, Anti-

diazonaphtalinsalze etc. 481. — G. v. Georgievics und L. Springer, Zur Kenntnis des Oxydationsprozesses 481. — H. Lloyd Snape, Racemische und optisch aktive Formen des Isoamarins 481. — W. J. Sell u. F. W. Dootson, Die Chlorderivate des Pyridins 482. — Ludwig Ternájgó, Neue Darstellungsweise der p-Pyridindicarbonsäure etc. 482. — Hooper Albert Dickinson Jowett, Die Konstitution des Pilocarpins 482. — A. Hantzsch und M. Kalb, Cotarnincyanid als Pseudosalz 483.

Physiologische Chemie. G. B. Frankforter, Chemische Unters. von Astragalus caryocarpus 484. — Em. Bourquelot u. J. Laurent, Natur der Reservekohlehydrate der Ignatiusbohne etc. 484. — Em. Bourquelot und H. Hérissey, Darstellung des Gentiopikrins (Enzianbitters) des Glucosides der frischen Enzianwurzel 484. — E. Hotter, Gehalt von Pflanzennährstoffen in Äpfel und Birnen 484. — A. Emmerling, Eiweifsbildung in der Pflanze 485. — Arthur Schwantke, Über Krystalle aus Taubenblut 486. — H. J. Hamburger, Lipolytisches Ferment in der Ascitesflüssigkeit eines Menschen etc. 486. — Th. Suiffet, Chemische Unters. der Schilddrüse von Hammel 486. — J. L. W. Thudichum, Einige wissenschaftliche und ethische Fragen der biologischen Chemie 486. — John C. Hemmeter, Vorkommen von proteolytischen und amylolytischen Fermenten im Inhalt des menschlichen Kolons 487. — Walter Jones, Darstellung des Thymins 487. — Max Oker-Blom, Tierische Säfte und Gewebe in physikalisch-chemischer Beziehung 487. — Ludwig Hofbauer, Kann Fett unverseift resorbiert werden. Eine Versuchsreihe zur Beantwortung dieser Frage 488. — A. Münch, Verhalten einiger künstlicher Hexosen im Tierkörper 488. — Max Verworn, Zur Kenntnis der physiologischen Wirkungen des Strychnins 488. — E. Ramm u. C. Momsen, Nichtzucker in der Melasse 489.

Gärungschemie und Bakteriologie. W. Windisch u. B. Schellhorn, Über das eiweifsspaltende Enzym der gekeimten Gerste 489. 490. 491. — Stanislaus Epstein, Unterss. über Milchsäuregärung etc. 491. — Chr. Barthel, Bildung von Essigsäure in Milch 492.

Mineralogische und geologische Chemie. A. Nabl, Natürliche Färbungen der Mineralien 492. — F. Becke, Optische Orientierung des Albits von Amelia, Virginia 493. — F. Berwerth, Grofser Diamantkrystall aus dem Kapland 493. — J. M. Polak, Über Kalkspatkrystalle aus der Umgebung von Prag 493. — F. E. Wright, Der Alkalisyenit von Beverley, Massachusetts 493. — A. Pelikan, Chemische Zusammensetzung des Pyroxens 494. — A. de Gennes und A. Bonard, Vulkanische Gesteine des Somalischutzgebietes 494.

Analytische Chemie. G. W. Chlopin, Zwei Apparate zur Bestimmung des Sauerstoffs 495. — F. Pannertz, Eine Änderung des Péligotabsorptionsapparates etc. 495. — K. J. P. Orton und W. L. Blackman, Bestimmung von Hypojoditen etc. 496. — Einar Biilmann, Darstellung des Natriumkobaltidnitrits etc. 496. — H. D. Dakin, Die Bestimmung des Zinks als Phosphat 496. — P. Macquaire, Die Anwendung des getrockneten und gepulverten Fibrins 497. — B. Hafner u. W. Kreissl, Zur Prüfung des Kreosots 497. — Rudolph Hauke, Über Myrrha 497. — Th. Roman und G. Delluc, Nachweis von Urobilin im Harn 498. — C. J. Lintner, Über Merkurisalicylsäure etc. 498. — Albert Kleiber, Bestimmung des Gehalts einiger Pflanzen an Zellwandbestandteilen etc. 499. — C. Kippenberger, Zur analytischen Chemie der Alkaloide 500. — B. Hafner, Zur Glycyrrhizinbestimmung im Succus liquiritiae 501. — L. Garnier und L. Michel, Einfluss der Glucose auf die Bestimmung des Harnstoffes durch Hypobromit 502. — Franz Ballner, Experimentelle Beiträge zur Methodik der Mauerfeuchtigkeitsbestimmung 502.

Technische Chemie. Cecil H. Cribb, Einfluss von Temperatur etc. auf die Salze im Kesselspeisewasser 503. — G. Kassner, Über Fabrikation von Sauerstoff 505. — Carnot und Goutal, Chemische Konstitution des Stahls etc. 505.

Patente 506. — **Neue Patente** 510.

Namenregister.

Aigner, F. 475.
Aston, W. G. 475.
Ballner, F. 502.
Barthel, C. 492.
Becke, F. 493.
Berwerth, F. 493.
Biilmann, E. 496.
Blackman, W. L. 496.
Blagden, J. W. 474.
Bonard, A. 494.
Bougault, J. 476.
Bourquelot, E. 484.
Brykner, W. 477.
Carnot 505.
Caubet, F. 465.
Chattaway, F. D. 469.
Chlopin, G. W. 495.
Cribb, C. H. 503.
Dakin, H. D. 496.
Delluc, G. 498.
Dootson, F. W. 482.
Emmerling, A. 485.
Engler, A. 469. 481.
Epstein, S. 491.
Frankforter, G. B. 484.
Garnier, L. 502.
Gennes, A. de 494.
Georgievics, G. v. 481.
Gerilowski, D. 471.
Goutal 505.
Gustavson, G. 465.
Hafner, B. 497. 501.
Hamburger, H. J. 486.
Hantzsch, A. 469. 471. 472. 473. 483.
Hauke, R. 497.
Hemmeter, J. C. 487.
Hérissey, H. 484.
Herzig, J. 475.
Hewitt, J. T. 475.
Hofbauer, L. 488.
Hotter, E. 484.
Howles, F. H. 467.
Hurtley, W. H. 469.
Jones, W. 487.
Jowett, H. A. D. 482.
Kalb, M. 483.
Kassner, G. 505.
Kippenberger, C. 500.
Kipping, F. S. 477.
Kleiber, A. 499.
Konya, K. 475.
Kreissl, W. 497.
Laurent, J. 484.
Lintner, C. J. 498.
Loiseleur, H. 466.
Macquaire, P. 497.
Michel, L. 502.
Momsen, C. 489.
Morgan, G. T. 481.
Müller, F. 479.
Münch, A. 488.
Nabl, A. 492.
Niemczycki, S. 468.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. Nr. 8. 22. August.

Organische Chemie.

Arthur Schwantke, *Zur Krystallform des Histidins.* Vf. hat die Ansicht ausgesprochen (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 386; C. **99**. II. 883), daſs das Histidindichlorid und Histidinmonochlorid im Verhältnisse der Morphotropie stehen. Damals war ihm unbekannt, daſs die Krystalle des Monochlorids Krystallwasser enthalten, die des Dichlorids nicht. Die Übereinstimmung der Krystallform erklärt sich am besten mit der Annahme, daſs im Dichlorid das zweite Molekül Salzsäure die Rolle des Krystallwassers vertritt. Die Krystalle sind daher als isomorph anzusehen. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 492. 19/7. [16/5.].) SIEGFRIED.

F. Caubet, *Über die Verflüssigung von Gasgemischen. Methylchlorid und Schwefligsäureanhydrid* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 167 u. 828; C. **1900**. I. 941). Es werden die Kurven der Dampfspannung von sieben Gasgemischen mitgeteilt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 108—9. 9/7. Bordeaux. Lab. f. theoret. Physik der Faculté des sciences.) FROMM.

Paul Sabatier und **J. B. Senderens**, *Wirkung verschiedener fein verteilter Metalle, Platin, Kobalt, Eisen, auf Acetylen und auf Äthylen.* Wie Vff. jüngst (S. 312) gezeigt haben, verläuft die Einw. von feinverteiltem Ni auf reines *Acetylen* entweder rasch unter Aufleuchten und Zerstörung des Acetylens oder langsam, analog der Einw. von Cu. Mit feinverteiltem *Platin, Eisen* oder *Kobalt* nun beschränkt sich die Rk. auf eine Verkohlung unter Aufleuchten, begleitet von einer mehr oder minder vollständigen Hydrogenisation eines Teils des Acetylens. Als Prodd. der Rk. treten dabei Äthan, Äthylen, Bzl. und dessen Homologe, sowie H auf. (Bei Verwendung eines Acetylenwasserstoffgemisches läſst sich, wie die Vff. gezeigt haben (s. o.) vollständige Hydrogenisation erreichen.)

Das *Äthylen* wird über 300° durch Ni rasch zersetzt; Kobalt und Eisen dagegen reagieren langsamer, Platinschwarz und Kupfer versagen. Die Prodd. der Einw. sind: Äthan, Methan und Wasserstoff, neben reichlicher Abscheidung von Kohle. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 267—70. [23/7*.].) RUFF.

G. Gustavson, *Der Einfluſs der Bromwasserstoffsäure auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Broms mit Trimethylen.* Die *Bromwasserstoffsäure* besitzt die bemerkenswerte Eigenschaft, die Rk. zwischen *Trimethylen* und Brom einzuleiten und bis zu beträchtlicher Erwärmung des Broms zu steigern. Trockenes, chlorfreies Brom reagiert dagegen kaum. Die Wirkung der S. ist bald erschöpft. — Vf. erklärt diese Erscheinung mit einer B. von Verbb. der Bromwasserstoffsäure mit Brom, infolge deren Dissociation das Brom so energisch mit dem Trimethylen reagiere. Die gebildeten Bromide werden von dem Brom gelöst, vermindern dessen Lösungstension in der HBr und erhöhen damit den Dissociationsgrad der Brombromwasserstoffverbb., wodurch die Energie der Rk. natürlich geschwächt werde. Vf. sieht darin eine Analogie mit der Wirkung des Cl u. derjenigen von Bromaluminium bei organischen Synthesen.

Unter den Rk.-Prodd. finden sich ca. 10% *Propylenbromid.* Zusatz von HBr

ändert dieses Verhältnis kaum, Bromaluminium dagegen liefert bis zu 50% Propylenbromid, und Brom allein im Sonnenlicht fast gar keins. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 273—74. [23/7.*].) RUFF.

H. Loiseleur, *Über eine neue komplexe Säure und ihre Salze: Palladooxalsäure und Palladooxalate.* Aus dem von VÉZES dargestellten *Kaliumpalladooxalat*, $Pd(C_2O_4)_2K_2 + 3H_2O$ (Bull. Soc. Chim. [3] **21**. 172; C. **99**. I. 824), erhielt Vf. durch Umsetzung mit Silbernitrat ein Silbersalz, aus diesem durch Einw. von HCl die freie *Palladooxalsäure*, durch Umsetzung mit Natriumchlorid deren Na-Salz und endlich durch Fällen des K-Salzes mit Bariumbromid ein Ba-Salz. — *Ag-Salz*, $Pd(C_2O_4)_2Ag_2 + 3H_2O$. Goldgelbe Nadeln, l. in ca. 180 Tln. h. W.; seine Lsg. wird durch Licht und Wärme unter Abscheidung von Pd zers. — *Palladooxalsäure*, $Pd(C_2O_4)_2H_2 + 6H_2O$. Durch Eindampfen einer Lsg. der S. bei 75°. Feine, hellgelbe Nädelchen, von starker Wirkung auf polarisiertes Licht. Leicht l. in W. zu stark sauer Lsg.; wird durch Licht und Wärme zers. — *Na-Salz*, $Pd(C_2O_4)_2Na_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln, etwas mehr l. in W. als das K-Salz. — *Ba-Salz*, $Pd(C_2O_4)_2Ba + 3H_2O$. Gelbe Nädelchen, l. in ca. 2000 Tln. h. W. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 262 bis 264. [23/7.*].) RUFF.

L. Wintrebert, *Über einige Osmyloxalate.* M. VÉZES hat durch Einw. von Oxalsäure auf eine Lsg. von Osmiumperoxyd, OsO_4, in Kalilauge ein in feinen, braunen Nadeln krystallisierendes Salz erhalten. Dasselbe Salz erhielt Vf. durch Einw. von Oxalsäure auf eine Lsg. von *Kaliumosmiat* nach der Gleichung: $K_2OsO_4 + 2C_2O_4H_2 = OsO_2(C_2O_4)_2K_2 + 2H_2O$, dadurch wird also die Formel des neuen Salzes als ein *Osmyloxalat* begründet und seine B. bei der ersten Rk. durch eine vorausgegangene Reduktion des Peroxyds zum Trioxyd erklärt. In analoger Weise erhält man aus Natriumosmiat das entsprechende *Na-Salz*, braune Krystalle, leichter l. als das K-Salz. Beide Salze zers. sich in Lsg. rasch unter Abscheidung von Osmiumsäure. — Durch Umsetzung mit $AgNO_3$ erhält man ein noch leichter zers. Ag-Salz in Form grünlichbrauner Schüppchen. — HCl zers. das K-Salz unter Entw. von Cl und B. von *Kaliumchloroosmiat*, K_2Cl_6Os; HBr liefert in analoger Weise K_2Br_6Os, *Kaliumbromoosmiat*. — Die beschriebenen Osmyloxalate zeigen einige Ähnlichkeit mit dem Natriumosmylsulfit, $OsO_2(NaSO_3)_4Na_2 + 5H_2O$, und dem Osmyldiammoniumchlorid, $OsO_2(NH_3)_4Cl_2$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 264 bis 267. [23/7.*].) RUFF.

Jocelyn Field Thorpe, *Die Konstitution des Natriumcyanessigesters u. Natriummethylcyanessigesters.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 38.) Natriumcyanessigester bildet sowohl mit Jod als auch mit Brom Additionsprodd. Ebenso verhält sich Natriummethylcyanessigester. Kondensiert man letzteren mit Dimethylakrylsäureester (siehe S. 39), so entsteht der saure *Ester*, $COOH \cdot CH(CN) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)COOC_2H_5$. Dieser liefert bei der Dest. *γ-Cyantrimethylbuttersäureester*, $CN \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, und dieser bei der Verseifung *α-β-β-Trimethylglutarsäure*, $COOH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$. Erhitzt man die Natriumverb. des Kondensationsprod. mit Jodmethyl, so liefert es ein Methylderivat u. dieses durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure ein Gemisch von *cis-* und *trans-α-α₁-β-β-Tetramethylglutarsäure*, $COOH \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$. Die *cis-Modifikation* hat den F. 140°, und bildet ein Anhydrid vom Kp_{20}. 165°, die *trans-Modifikation* schm. bei 95° und giebt kein Anhydrid, sondern geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° in das Cis-Anhydrid über. Die cis-Form geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° teilweise in die Trans-Form über. (J. Chem. Soc. London **77**. 923—35. Juli. Manchester. The Owens College.) POSNER.

Jocelyn Field Thorpe u. **William J. Young**, *Die cis- u. trans-α-α₁-β-β-Tetra-*

methylglutarsäuren. (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. siehe Seite 38. Siehe auch vorstehendes Referat.) Zur Darst. von *α-α'-β-β-Tetramethylglutarimid*, $(CH_3)_2C<\frac{CH(CH_3)\cdot CO}{CH(CH_3)\cdot CO}>NH$, wurde *α*-Cyan-*α*-$\alpha_1$-*β*-*β*-tetramethylglutarsäureester zuerst zwei Stunden mit methylalkoh. Kali erhitzt, eingedampft, mit Ä. extrahiert und das gewonnene ölige Prod. noch eine Stunde mit konz. Salzsäure erhitzt. Das Prod. wird mit Ä. aufgenommen und mit Sodalsg. ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand lieferte lange, weiſse Nadeln aus W. F. 108°. — Silbersalz, $C_9H_{14}NO_2Ag$. Weiſser, krystallinischer Nd. — *cis-α-α'-β-β-Tetramethylglutarsäure*, $CH_3\cdot CH(COOH)C\cdot(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)COOH$, entsteht beim zweistündigen Kochen des Imids mit 50%ig. Schwefelsäure und wird durch Umkrystallisieren aus W. gereinigt. Platten vom F. 140°. — Silbersalz, $C_9H_{14}O_4Ag_2$. Weiſser, amorpher Nd. Bei zweistündigem Kochen mit Acetylchlorid entsteht *cis-α-α'-β-β-Tetramethylglutarsäureanhydrid*, $C_9H_{14}O_3$. Öl vom Kp_{20}. 155—158°. — *trans-α-α'-β-β-Tetramethylglutarsäure* wird aus der oben erwähnten Sodaausschüttelung beim Ansäuern und Ausäthern erhalten. Nadeln aus Salzsäure, F. 98°. — Silbersalz, $C_9H_{14}O_4Ag_2$. Amorphes Pulver. (J. Chem. Soc. London **77**. 936 bis 942. Juli. Manchester. The Owens College.) POSNER.

F. H. Howles, Jocelyn Field Thorpe u. **William Udall**, *β-Isopropylglutarsäure und die cis- und trans-Methylisopropylglutarsäuren.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. siehe S. 39.) Kondensiert man Cyanessigsäureester (19,9 g) u. *β*-Isopropylakrylsäureester (25 g) durch zehnstündiges Kochen mit einer alkoh. Lsg. von Natrium (4 g), so entsteht neben einander *α-Cyan-β-isopropylglutarsäureester*, $COOC_2H_5\cdot CN(CH)\cdot CH(C_3H_7)\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, durch Ausäthern des mit W. vermischten Prod. erhalten, u. *γ-Cyan-β-isopropylbuttersäureester*, $CN\cdot CH_2\cdot CH(C_3H_7)\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, durch darauffolgendes Ansäuern und Ausäthern erhalten. Ersteres ist ein Öl vom Kp_{20}. 195°, letzteres vom Kp_{754}. 234°. Durch aufeinander folgendes Verseifen der ersteren mit methylalkoh. Kalilauge u. konz. Salzsäure entsteht *β-Isopropylglutarimid*, $CH(C_3H_7)<\frac{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CO}>NH$. Platten aus W. F. 120°. — Silbersalz, $C_9H_{13}O_2NAg$. Weiſser, krystallinischer Nd. Das Imid liefert beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure *β-Isopropylglutarsäure*, $COOH\cdot CH_2\cdot CH(C_3H_7)CH_2\cdot COOH$. Nadeln aus W. F. 100°. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid liefert es *β-Isopropylglutarsäureanhydrid*, $CH(C_3H_7)<\frac{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CO}>O$. Kp_{20}. 171°. Mischt man Bzl.-Lsg. von Anilin u. dem Anhydrid, so erhält man *β-Isopropylglutaranilidosäure*, $C_6H_5NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_3H_7)\cdot CH_2COOH$. Farblose Platten aus A. F. 121°.

Das Gemisch von *α-Methyl-β-isopropylglutarimid* u. *trans-α-Methyl-β-isopropylglutarsäure* wird durch Ausschütteln der gemeinschaftlichen ätherischen Lösung mit Sodalsg. getrennt, in der nur letztere l. ist. Das Imid hat die Zusammensetzung $CH(C_3H_7)<\frac{CH(CH_3)\cdot CO}{CH_2\text{——}CO}>NH$. — Silbersalz, $C_9H_{14}O_2NAg$. Weiſser, krystallinischer Nd. — *cis-α-Methyl-β-isopropylglutarsäure*, $COOH\cdot CH(CH_3)\cdot CH(C_3H_7)\cdot CH_2\cdot COOH$. — Silbersalz, $C_9H_{14}O_4Ag_2$. Weiſses, amorphes Pulver. — *cis-α-Methyl-β-isopropylglutarsäureanhydrid*, $CH(C_3H_7)<\frac{CH(CH_3)\cdot CO}{CH_2\text{——}CO}>O$.

Durch Kondensation von *β*-Methylakrylsäureester mit Natriumcyanessigester entsteht ein saurer Äthylester, der bei der Destillation *γ-Cyan-β-methylbuttersäureester*, $CN\cdot CH_2CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$. Bewegliche Flüssigkeit vom Kp. 205°. Liefert bei der Hydrolyse mit 50%iger Schwefelsäure *β*-Methylglutarsäure. Bei der Methylierung des ursprünglich entstehenden sauren Esters mit Jodmethyl entsteht *α-Cyan-α-α'-dimethylglutarsäureester*, $COOC_2H_5\cdot C(CN)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot COOC_2H_5$, vom Kp_{20}. 181—185°. Verseift man denselben mit methylalkoh. Kali-

lauge, so entsteht ein Kaliumsalz, $C_7H_9O_4NK_2$, offenbar das der entsprechenden zweibasischen Cyansäure. Diese giebt beim Kochen mit konz. Salzsäure *α-α'-Dimethylglutarimid*, $CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CO\\CH(CH_3)\cdot CO\end{matrix}>NH$. Dasselbe liefert beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure *cis-α-α'-Dimethylglutarsäure*, $C_7H_{12}O_4$. Nadeln aus W. F. 127—128°. Aus dieser entsteht beim Kochen mit Acetylchlorid das *cis-α-α'-Dimethylglutarsäureanhydrid*, $C_7H_{10}O_3$. Platten aus PAe. oder Essigester. F. 94—95°. Ebenso wie vorher erhält man beim Verseifen des Cyandimethylglutarsäureesters neben dem Imid, *trans-α-α'-Dimethylglutarsäure*, $C_7H_{12}O_4$, die durch Ausschütteln mit Sodalsg. isoliert wird. Nadeln aus W. F. 141°. (J. Chem. Soc. London **77**. 942—50. Juli. Manchester. The Owens College.) POSNER.

Albert Schultze, *Die Benzoylverbindungen der bei der Spaltung der Eiweiſskörper entstehenden Amidosäuren. Benzoylleucin*, $C_{13}H_{17}NO_3$, nach BAUMANN-SCHOTTEN aus Leucin, das durch Spaltung von Caseïn durch Salzsäure gewonnen war, F. 135—140°. 1 Tl. l. in 690 Tln. W. bei 19°; l. in A., Ä., Essigester, Chlf., swl. in Bzl.; unl. in Lg. und PAe. Es ist in alkal. Lsg. optisch inaktiv. — Silbersalz, sechsseitige, längliche Blättchen, krystallisiert beim Erkalten der h. wss. Lsg. — Bleisalz. Blättchen oder Nadeln. In W. swl. — Zinksalz ll. in W. — Bariumsalz ll. in W. — *Benzoylasparaginsäure*, $C_{11}H_{11}NO_5$, krystallisiert aus W. in sternförmig gruppierten, groſsen Nadeln. F. 182—183°. 1 Tl. l. in 227 Tl. W. von 18°; ll. in h. W., A., Methylalkohol, Essigester, l. in h. Aceton, Amylalkohol, Eg.; unl. in Ä., Chlf., PAe., Lg., Bzl. $[\alpha]_D = +34{,}8°$ bei Ggw. von 4 Mol. KOH. — Natriumsalz aus A. mkr. Nadeln. — Silbersalz. Nadeln oder Blättchen. — Kupfersalz, dunkelgrüne, feine Nadeln. — Bariumsalz, ll. in W. — *Benzoylglutaminsäure*, $C_{12}H_{12}NO_5 + H_2O$. F. 98°. Die krystallwasserfreie Verb. schmilzt bei 152—154°. Die alkal. Lsg. ist optisch inaktiv. — Silbersalz, weiſser, krystallinischer Nd. aus wss. Lsg. des Kaliumsalzes durch Silbernitrat. — Zinksalz, feine, farblose Nadeln, swl. in W., unl. in A. — Kadmiumsalz und Bleisalz amorph.

Dibenzoyltyrosin, $C_{23}H_{19}O_5N$, konnte beim Benzoylieren von Tyrosin mit Benzoylchlorid bei Ggw. von Natronlauge nicht erhalten werden, entstand aber zu 93% der theoretischen Ausbeute bei Verwendung von Kalilauge. Nach Ansäuern der alkal. Fl. mit Salzsäure wurde der Nd. mit W. gewaschen, getrocknet, mit PAe. ausgekocht, der unl. Rückstand in Ä. gel. und mit W. vermischt. Feine Nadeln. F. 211 bis 212°. Giebt nicht die MILLON'sche Rk., unl. in k. W., swl. in h. W., ll. in A., Methylalkohol, Essigester, Aceton, Eg., wl. in Bzl., Ä., unl. in PAe. und Lg. Es dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. — Kaliumsalz ll. in W. gallertartige M., aus A. federförmig angeordnete Nadeln oder Säulen. — Kadmiumsalz mkr. lange, feine Nadeln. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 467—81. 19/7. [15/5.] Berlin. Chem. Abteil. d. physiol. Inst.) SIEGFRIED.

St. Niemczycki, *Über drei normale Butyltoluole.* Die drei isomeren *normalen Butyltoluole* entstehen aus normalem Propylbromid u. den drei Xylylbromiden beim Kochen mit Natrium; nebenher bilden sich KW-stoffe, Kp. >300°. Die *normalen Butyltoluole* sind farblose, angenehm riechende, stark lichtbrechende Fll.:

	D^t.	Kp.	n_D^t
o-Verbindung	0,87135 (18,3°)	200—201°	1,49662
m-Verbindung	0,86354 (18,4°)	197—198°	1,49315
p-Verbindung	0,8618 (14,2°)	198—199°	1,4912

Das Molekulargewicht ist normal. Das aus Harzessenz von KELBE und BAUR

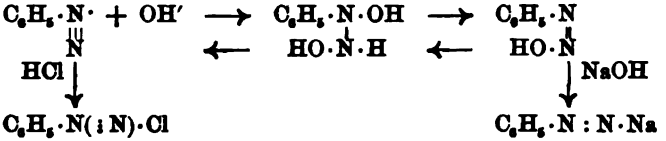
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2562) hergestellte *p-Butyltoluol* ist mit dem normalen p-Butyltoluol nicht identisch. (Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie **1900**. 2/4. Sep. v. Vf.) RASSOW.

F. D. Chattaway und **K. J. P. Orton**, *Orthosubstituierte Stickstoffchloride und -bromide und der Eintritt von Halogen in die o-Stellung bei der Umlagerung der Stickstoffchloride.* (J. Chem. Soc. London. **77**. 797—800. — C. **1900**. II. 44. St.-Bartholomew's Hospital. Chem. Lab.) POSNER.

F. D. Chattaway und **K. J. P. Orton**, *Die substituierten Stickstoffchloride und Stickstoffbromide, die sich vom o- und p-Acettoluid ableiten.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1900**. I. 1275.) *o-Acetylaminotoluol.* Kurze Prismen oder Platten aus Lg.; F. 43°; sll. in Chlf. u. Bzl. — *o-Acetylchloramino-5-chlortoluol.* Vier- oder sechsseitige Prismen aus PAe.; F. 66°; sll. in Chlf., Bzl., zwl. in Eg. — *o-Acetylchloramino-3 : 5-dichlortoluol.* Kurze vierseitige Prismen aus PAe. F. 78°. — *p-Acetylchloraminotoluol.* Vierseitige Prismen aus PAe. oder Chlf. + PAe. F. 91—92°. — *p-Acetylchloramino-3-chlortoluol.* Kurze Prismen aus PAe. F. 48°. — *p-Acetylchloramino-3 : 5-dichlortoluol.* Dünne, lange, vierseitige Prismen. F. 72°. — *o-Acetylbromaminotoluol.* Hellgelbe, vierseitige Platten aus Chlf. + PAe. F. 100,5°; ll. in Chlf. u. Bzl., wl. in PAe. — *o-Acetylbromamino-5-bromtoluol.* Gelbe, rechtwinklige Platten aus Chlf. + PAe. F. 91°. — *o-Acetylbromamino-3 : 5-dibromtoluol.* Gelbe, vierseitige Platten. F. 120°. — *p-Acetylbromaminotoluol.* Gelbe, vierseitige Prismen aus Chlf. + PAe. F. 94—95°. Sehr unbeständig. — *p-Acetylbromamino-3-bromtoluol.* Gelbe, vierseitige Platten aus Chlf. + PAe. F. 87°; l. in A. u. Eg. — *p-Acetylbromamino-3 : 5-dibromtoluol.* Kurze, vierseitige Prismen aus Chlf. + PAe. F. 118°. (J. Chem. Soc. London. **77**. 789—96. Juli. St.-Bartholomew's Hospital. Chem. Lab.) POSNER.

F. D. Chattaway, K. J. P. Orton und **W. H. Hurtley**, *Die Stickstoffchloride, die sich vom m-Chloracetanilid ableiten lassen, und ihre Umbildungen.* (J. Chem. Soc. London. **77**. 800—4. Juli. — C. **1900**. II. 191. St.-Bartholomew's Hospital. Chem. Laboratorium.) POSNER.

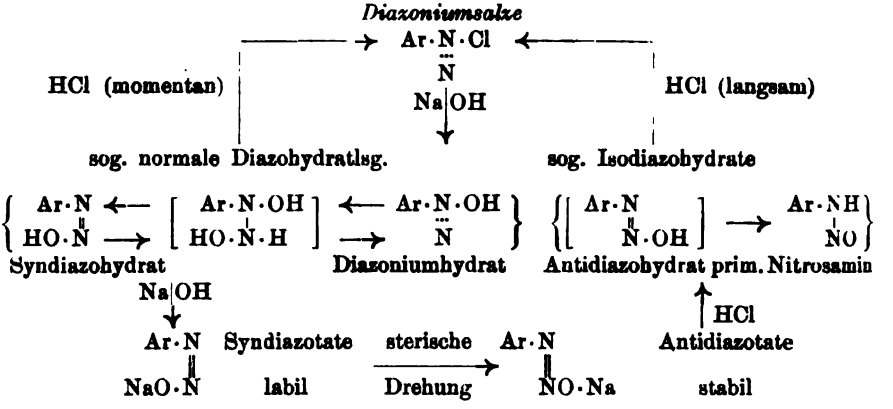
A. Engler und **A. Hantzsch**, *Diazoniumhydrate und Diazohydrate.* Diazoniumhydrat ist in der stark alkal. Lg. des *Diazobenzolhydrats* (vgl. HANTZSCH und DAVIDSON, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1612; C. **98**. II. 405) nur so viel enthalten, als elektrolytisch dissociiert ist, der undissociierte Teil ist Syndiazohydrat oder hydratisches Zwischenprod. zwischen Diazonium- und Syndiazohydrat; ersteres giebt mit SS., letzteres mit Alkalien Salze:



Die Lg. könnte daher richtiger als „normale Diazohydratlösung" bezeichnet werden. Bei Ersetzung des Phenyls durch substituierte Phenyle verschiebt sich das Gleichgewicht nach der einen oder anderen Seite so stark, dafs einerseits Basen von fast der Stärke der Alkalien (also fast ausschliefslich Diazoniumhydrat), andererseits Basen entstehen, die schwächer wie Ammoniak sind (hauptsächlich Syndiazohydrat in der Lg.):

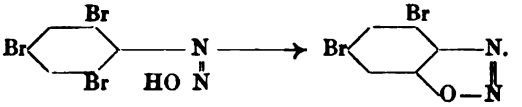
Anisoldiazoniumhydrat	$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N_2OH$	*K.* unbestimmbar groß, dem der Alkalien nahe
Pseudocumoldiazoniumhydrat .	$(CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot N_2OH$	
Benzoldiazoniumhydrat. . . .	$C_6H_5 \cdot N_2OH$	*K.* 0,123
p-Brombenzoldiazoniumhydrat .	$Br \cdot C_6H_4 \cdot N_2OH$	*K.* 0,0149
2,4-Dibrombenzoldiazoniumhydrat	$Br_2 \cdot C_6H_3 \cdot N_2OH$	*K.* 0,0136
2,4,6-Tribrombenzoldiazoniumhydrat	$Br_3 \cdot C_6H_2 \cdot N_2OH$	*K.* 0,0014

Merkwürdig ist die große Erhöhung der Stärke des Benzoldiazoniumhydrats durch den Eintritt von Methoxyl. Daß die schwächer leitenden Lagg. viel Syndiazohydrat enthalten, beweist ihre Umwandelbarkeit in Syndiazotat durch Natron. Der Gleichgewichtszustand der Diazohydratlagg., also die partielle Umwandlung in die Pseudobase Syndiazohydrat, tritt beim Versetzen einer Diazoniumsalzlsg. mit Natron mit unmeßbarer Geschwindigkeit ein. Vff. unterscheiden daher unter den nur in Lsg. bekannten *Ammoniumbasen* 1. solche, die in der Lsg. augenblicklich ein stabiles Gleichgewicht bilden mit ihren Umwandlungsprodd. (anhydrisierte Amine aus NH_4OH, $RNH_2 \cdot OH$, $R_2NH_2 \cdot OH$ und R_3NHOH und isomere Pseudoammoniumhydrate aus $Ar \cdot N(:N)Cl$); 2. solche, die sich vollständig, aber meist mit meßbarer Geschwindigkeit in Pseudoammoniumbasen umlagern (Farbstoffbasen, Methylakridiniumhydrate, $C : C_6H_4 : N(CH_3)_2 \cdot + OH' \longrightarrow C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$). Wegen des Gehaltes an Diazoniumhydrat geht die normale Diazohydratlösung durch SS. momentan in Diazoniumsalze über; Isodiazobenzolhydrate, die auch in Lsg. nur als Nitrosamine vorhanden sind, liefern Diazoniumsalze langsam. Vff. geben folgende Zusammenstellung:



Experimentelles. Die Messung der Stärke der *Diazoniumhydrate* fand an den Systemen $ArN_2Cl + NaOH \longrightarrow ArN_2OH + NaCl$ bei 0° und starken Verdünnungen statt. *Anisoldiazoniumchlorid*; μ^0_∞ 56,7. *Anisoldiazoniumhydrat*, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N_2OH$; μ^0_∞ 135; μ^0_{128} 107; sinkt schon nach wenigen Minuten sehr; *K.* läßt sich nicht berechnen; ist bei v_{128} zu 86% dissociiert. Anisoldiazoniumhydrat ist ungleich stärker als Benzoldiazoniumhydrat. (Analog ist *p-Anisidin* stärker als Anilin; das salzsaure p-Anisidin ist erheblich weniger hydrolysiert als Anilinchlorhydrat.) — *Pseudocumoldiazoniumhydrat*, $(CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot N_2 \cdot OH$; μ^0_∞ 135; μ^0_{128} 107; ist noch zersetzlicher als Anisoldiazoniumhydrat. — *p-Brombenzoldiazo(nium)hydrat*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot OH$. Scheidet bei größerer Konzentration der Lösung Diazooxyd ab. (Der Dissociationsrückgang der Base durch in der Lsg. vorhandenes NaCl wurde

durch Vergleich mit dem ähnlich starken *Allylamin*, μ^0_{256} 12,5, bestimmt.) μ^0_{128} = 17,9; μ^0_∞ 135; *K.* 0,0149. Die Lsg., v = 128, wird erst durch $2^1/_2$ Mol. NaOH vollständig in *Syndiazotat*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot ONa$, übergeführt. — *2,4.Dibrombenzoldiazo-(nium)hydrat*, $Br_2 \cdot C_6H_3 \cdot N_2 \cdot OH$; μ^0_{256} 23,7; μ^0_∞ 134; *K.* 0,0136. — *2,4,6-Tribrombenzoldiazoniumhydrat*, $Br_3 \cdot C_6H_2 \cdot N_2 \cdot OH$. Darst. Aus dem Nitrat. Leitfähigkeit gemessen in Ggw. von $NaNO_3$ (μ^0_∞ 63,4); μ^0_{1024} 14,7; μ^0_∞ 128; *K.* 0,0014. $Br_3 \cdot C_6H_2 \cdot N_2 \cdot NO_3$, nach SILBERSTEIN (J. pr. Chem. [2] **27**. 104) gewonnen; explodiert bei 92—93°; in W. klar und neutral lösl.; wird in stärkerer Konzentration durch Natronlauge verwandelt in *Dibrom-o-diazophenol*:



p-Nitrobenzoldiazoniumhydrat, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot OH$. Darst. Aus dem Nitrat durch NaOH. Die Lsg. zers. sich schnell unter Abscheidung von durch Umlagerung gebildetem *Isodiazohydrat (p-Nitrophenylnitrosamin)*; *K.* nimmt daher schnell ab, ist aber noch erheblich größer, als beim Ammoniak.

p-Brombenzoldiazohydrat zeigt beim Versetzen mit 1 HCl sofort die normale Leitfähigkeit; das Diazoniumsalz wird also momentan gebildet. Die Leitfähigkeit von *p-Nitrophenylnitrosamin* + HCl erreicht erst in $3^1/_2$ Stdn. den normalen Wert.

D. Gerilowski fand, daſs das *Symnatriumsalz der Diazosulfanilsäure* mit Salzsäure momentan durch Salzsäure Diazosulfanilsäure giebt, während das Antidiazotat eine viel höhere Anfangsleitfähigkeit zeigt, die erst nach Stunden auf den Kochsalzwert sinkt. Die Rückbildung der Diazosulfanilsäure aus der Antiverbindung braucht also Zeit.

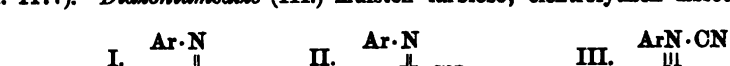
p-Nitrobenzoldiazohydratlösung enthält neben Diazoniumhydrat (s. oben) hauptsächlich Syndiazohydrat, aber auch etwas Isodiazohydrat (Nitrophenylnitrosamin), da beim Versetzen mit HCl die Leitfähigkeit zuerst höher ist und erst nach einigen Stunden normal wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2147—58. 23/7. [27/6.].)
RASSOW.

A. Hantzsch, *Über einige Syndiazotate.* Von *normalen Diazotaten* waren bis dahin nur die der Diazosulfanilsäure (HANTZSCH u. GERILOWSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2002; C. **95**. II. 818) rein dargestellt. Folgende Salze lassen sich aus den Diazoniumsalzen krystallinisch abscheiden. *Syndiazoanisolkalium*, $\begin{matrix} CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N \\ KO \cdot N \end{matrix}$. Darst. Aus der konz. frischen Lsg. von Anisoldiazoniumbromid beim Eintragen in überschüssige konz. Kalilauge (10 Mol.) bei —10° u. Abpressen auf Thon. Schöne, weiſse Blättchen. In trockenem Zustand ziemlich haltbar; verschmiert an feuchter Luft; ist in W. klar l., aber nur in Ggw. von Kali haltbar; krystallisiert aus sd. Kalilauge unverändert aus; kuppelt sehr stark. — *Syndiazopseudocumolkalium*, $\begin{matrix} (CH_3)_2C_6H_2 \cdot N \\ K \cdot O \cdot N \end{matrix}$. B. Wie beim Anisolsalz. Amorphe Masse. Zersetzlicher als die Anisolverb., sonst ihr ähnlich. — Analoge Natriumverbb. werden nicht fest erhalten; Benzoldiazoniumchlorid giebt auch mit KOH keinen Nd.

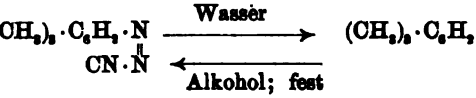
Vf. sieht in der Existenz der beschriebenen Diazotate einen Beweis gegen die BAMBERGER'sche Auffassung dieser Verbb. als Diazoniummetallsalze, $Ar \cdot N(:N)OK$, weil danach dasselbe Diazoniumhydrat als starke Base u. als S. funktionieren müſste, oder wenn man die Salze als gemischte Anhydride ansehen wollte, $ArN(:N)O[HHO]K$, sich analog KOH und HONa in wss. Lsg. zu KONa anhydrisieren müſsten. Die Salze sind ein Beweis für die Umlagerung der Diazoniumbasen in die oximähn-

lichen, salzbildenden Syndiazohydrate, Ar·N:N·OH, (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2158—61. 23/7. [27/6.].) Rassow.

A. Hantzsch, *Syndiazocyanide und Diazoniumcyanide.* Die *Syn- und Antidiazocyanide* sind in festem Zustand und in indifferenten Lösungsmitteln farbige, gegen Essigsäure (z. Tl. gegen Salzsäure) beständige organische Verbb. vom Azotypus (I. u. II.) (vgl. Hantzsch und Danziger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2529; C. **97**. II. 1177). *Diazoniumsalze* (III.) müfsten farblose, elektrolytisch dissociierte, cyan-



kaliumähnliche Substanzen sein; sie sind bisher nur als Doppelsalze mit Silbercyanid nachgewiesen. *Diazoniumcyanide* existieren in festem Zustand nicht, bilden sich aber beim Lösen der Syndiazocyanide in W. (nicht in indifferenten Mitteln, auch nicht in A.); diese Lsg. ist z. B. in der Anisolreihe farblos, säureempfindlich u. so stark dissociiert wie eine KCN-Lsg. Die Neigung zur B. von Diazoniumsalzlsgg. ist in der Anisol- und Pseudocumolreihe stark, beim Benzoldiazocyanid schwächer und wird mit zunehmendem Eintritt von negativen Bromatomen immer geringer; ungefähr damit parallel läuft die Stärke der Diazoniumbasen (vgl. das vorvorige Ref.). Die Umwandlung der Syndiazocyanide in Diazoniumsalze ist eine Ionisationsisomerie wie beim Nitroform u. der Violursäure. In alkoh. Lsg. sind die Diazocyanide, auch der Anisol- u. Pseudocumolreihe, nicht wesentlich isomerisiert, sondern farbige, nichtleitende, organische Verbb.:



Teilweise umgelagerte Lsgg. von Syndiazocyaniden bezeichnet Vf. als „normale Diazocyanidlösungen"; *Syndiazocyanide* sind Pseudosalze mit einer von der Natur des aromatischen Restes abhängigen Tendenz zur Ionisationsisomerie; je stärker sie zu Diazoniumsalzen umgelagert sind, um so leichter lösen sie sich in SS. Auch in alkoh. Lsg. muſs ein (sehr geringer) Teil isomerisiert sein, da sich durch $AgNO_3$ das Cyan momentan quantitativ fällen läſst. Aus konz. Lsgg. der echten Diazoniumsalze werden durch KCN auch in Ggw. von SS. Syndiazocyanide ausgefällt.

Analog den Syndiazocyaniden haben andere normale Syndiazoverbb. (*Diazotate, Diazosulfonate*) eine gewisse Tendenz zur Ionisationsisomerie, d. h. in wss. Lsg. mehr oder weniger in Diazoniumkörper überzugehen.

Vf. tritt von neuem den abweichenden Ansichten von Brühl u. von Bamberger entgegen und betont letzterem gegenüber (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3633; C. **1900**. I. 333), daſs die Natur der Diazoniumsalze u. besonders die Formel der *Perbromide*, Ar·N(:N)Br_2, erst durch physikochemische Messungen erkannt sei.

Experimentelles. Wegen der Zersetzlichkeit und geringen Löslichkeit der Syndiazotate wurde ihre Leitfähigkeit in W. an dem System Ar·N_2Cl + KCN = Ar·N_2·CN + KCl gemessen. Anisoldiazocyanide, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot CN$ (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2545; C. **97**. II. 1177), zeigen alle die Formen der Diazoisomerie. — *Anisolsyndiazocyanid*, $C_8H_7N_3O = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(CN)N$. Darst. Aus stark gekühlter Diazoniumchloridlsg. beim Eintragen in wss. KCN-Lsg., die so viel A. enthält, daſs sie bei —10° nicht erstarrt. Orangerotes, voluminöses Pulver. F. 50—51°. Ist in 1—2 Stunden über P_2O_5 gewichtskonstant; kuppelt sehr stark; entwickelt mit Kupferpulver stürmisch Stickstoff. Giebt mit A. eine farbige, stark (mit freiem

Naphtol) kuppelnde, fast gar nicht leitende Lsg.; $\mu^0_{256} = 1{,}0$. In Essigsäure ll. Lagert sich bei längerem Stehen glatt um zu *Anisolantidiazocyanid*, $C_8H_7N_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\underset{N \cdot CN}{\|}}{N}$. Braunrote Nadeln aus Lg. F. 121—122°. Gegen Naphtol u. Kupferpulver indifferent. *Anisoldiazoniumcyanid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot CN$. B. Aus dem normalen Diazocyanid durch Lösen in W. Nur in wss. Lsg. bekannt. Die schwach gelbliche, durch Schütteln mit Ä. farblose Fl. zeigt $\mu^0_{256} = 50{,}6$; enthält also ein stark elektrolytisch gespaltenes Salz. Kuppelt mit Naphtol; zers. beim Stehen unter B. von Anticyanid und Phenol. — *Pseudocumoldiazoniumcyanide*, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot N_2 \cdot CN$. Das Syncyanid ist tief rot, seine alkoh. Lsg. gelbrot und fast nicht leitend. Die wss. Lsg. ist farblos u. enthält das Diazoniumcyanid; das System $[(CH_3)_3C_6H_2 \cdot N_2Cl + KCN]$—KCl zeigte μ^0_{512} 50,6 (*Pseudocumoldiazoniumchlorid*, μ^0_{512} 54,8). Die Kuppelungsfähigkeit nimmt langsam ab.

2,4-Dibrombenzoldiazocyanid, $Br_2C_6H_3 \cdot N_2 \cdot CN$. Ist in wss. Lsg. nur sehr wenig dissociiert, daher hauptsächlich als Syncyanid vorhanden. Eine geringe Zunahme von μ beim Verdünnen der alkoh. Lsg. mit W. und die Fällbarkeit des Cyans als AgCN lassen auf geringe Mengen Ionen des Diazoniumcyanids schließen. Salzsäure löst sehr langsam zu Diazoniumchlorid. — *Tribromdiazobenzolsyncyanid* ist für exakte Messungen zu wenig l. in W.; die alkoh. Lsg. leitet gar nicht, liefert aber sofort AgCN-Fällung; gegen Salzsäure ist es sehr beständig. — *p-Brombenzoldiazocyanid*, $BrC_6H_4 \cdot N_2 \cdot CN$. Ist in festem Zustand als Syncyanid v. F. 43°. beständig; die alkoh. Lsg. ist nicht leitend, bekommt aber durch W. Leitfähigkeit. In wss. Lsg. besteht das System $(BrC_6H_4 \cdot N_2Cl + KCN)$ zur knappen Hälfte aus Diazoniumcyanid. Rasche Umwandlung in Anticyanid. — *p-Chlorbenzoldiazocyanid*, $p\text{-}Cl \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot CN$. Geht beim Verrühren mit W. von 0° teilweise als Diazoniumcyanid in Lsg.; $\mu_{327}{}^0$ 15,3. — *Diazobenzolcyanid*, $C_6H_5 \cdot N_2CN$ (?), ist wegen großer Veränderlichkeit weder als Syn-, noch als Anticyanid zu isolieren; die wss. Mischung von Diazoniumhydrat u. HCN u. das System $(C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + KCN)$ zeigen aber eine Leitfähigkeit, die auf die Ggw. von mehr als die Hälfte Diazoniumcyanid schließen läßt.

Der direkte Schluß von der Leitfähigkeit auf Ionen $ArN_2^{\cdot}$ und CN' ist wegen der Hydrolyse der Cyanide zu Diazoniumhydrat und HCN nicht ganz richtig; der hydrolysierte Teil wird aber bei den starken Basen gering sein und kommt für das Resultat nicht wesentlich in Betracht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2161—79. 23/7. [27/6.].) RASSOW.

A. Hantzsch, *Über die Natur der Diazohaloide.* Sauerstoffsalze (Sulfate und Nitrate) der *Diazoniumradikale* sind fast ausnahmslos farblos und wenig explosiv; die *Haloide* schließen sich z. Tl. diesem Verhalten an, z. Tl. sind sie aber farbig u. mit zunehmender Färbung steigend explosiv; die wss. Lsgg. dagegen sind farblos. Vf. erklärt dies Verhalten so, daß die Sulfate, Nitrate und auch Chloride echte Ammoniumsalze (I.) sind, während die Bromide, Rhodanide und Jodide ein festes Gleichgewicht zwischen Diazoniumhaloiden u. Syndiazohaloiden darstellen (II.) (vgl.

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} Ar \cdot N \cdot Cl \\ \underset{\underset{N}{\|}}{\|} \end{matrix} \qquad\qquad \text{II.}\quad \left(\begin{matrix} Ar \cdot N(Br,J) \\ \underset{\underset{N}{\|}}{\|} \end{matrix} \;\underset{\longleftarrow}{\longrightarrow}\; \begin{matrix} Ar \cdot N \\ \underset{\underset{(J,Br)N}{\|}}{\|} \end{matrix} \right)$$

die vorstehende Arbeit über Diazocyanide), die wegen ihrer Ähnlichkeit mit Jodstickstoff explosiv sind. Abgesehen wird dabei von denjenigen Diazohaloiden, die auch in wss. Lsg. farbig sind und ebenfalls farbige Salze mit Sauerstoffsäuren geben.

Die zu vergleichenden *Diazohaloide* sind beschrieben von KNOEVENAGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2048; C. **95**. II. 818), HANTZSCH, SCHLEISSING und JAEGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 676; **30**. 1153 u. 2334; C. **95**. I. 956; **97**. II. 102 u.

1051) und Hirsch (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 947; **30**. 1148; C. **96**. I. 1063; **97**. II. 102); einige Chloride und Bromide wurden von **Oswald** neu dargestellt und folgende *Jodide* von **J. W. Blagden** gewonnen. *Mesitylendiazojodid*, $(CH_3)^{2,4,6}C_6H_2^1 \cdot N_2J + 6$ oder $7H_2O$. B. Aus konz. Diazoniumchloridlsg. durch KJ-Lsg. im Kältegemisch. Schöne, goldgelbe Nadeln. Nur bei —5° einige Zeit haltbar. Verwittert bei 0° rasch und zers. sich in Jodmesitylen und wenig Mesitol. In W. farblos l., beim Kochen B. von Mesitol. — *Pseudocumoldiazojodid*, $(CH_3)_3^{2,4,5}C_6H_2^1N_2 \cdot J + 5H_2O$. Darst. und Verhalten wie beim Mesitylenderivat. Bei —5° einige Zeit Gewichtskonstant. Verwittert bei 0°; zuerst ohne Zers. — *Anisoldiazojodid*, goldgelbe Nadeln; ziemlich haltbar; explodiert beim Reiben heftig. Die meisten anderen Diazojodide lassen sich nicht ohne Zers. oder Explosion isolieren. Nur diejenigen Diazojodide sind relativ beständig, deren zugehörige Diazohydrate starke Basen sind.

Charakteristik der Diazohaloide. 1. *Diazochloride* sind farblos u. nicht explosiver als die zugehörigen Nitrate. Die gelbe Farbe der Naphtalindiazochloride ist wahrscheinlich auf Verunreinigungen zurückzuführen. — 2. *Diazobromide* sind fast stets farbig und bedeutend explosiver. Farblos sind nur Benzoldiazobromid u. p-Rhodandiazobromid; Pseudocumol- und Anisoldiazobromid sind schwach gelblich; alle anderen gelb bis rot mit zunehmender Explosivität. Die Lagg. in Wasser sind farblos. — 3. *Diazojodide* sind stets farbig (gelb bis rot) und explosiv. — 4. *Diazorhodanide* rangieren in Farbe und Zersetzlichkeit zwischen Bromiden und Jodiden. Der Einfluſs der Substituenten im Benzolkern äufsert sich in folgender Weise:

	Chlorid	Bromid	Rhodanid	Jodid
Trimethyldiazonium . . .	farblos, nicht explosiv	gelblichweifs, nicht explosiv	—	goldgelb, explosiv
Methoxyldiazonium . . .	ebenso	ebenso	—	ebenso
4-Bromdiazonium	ebenso	citronengelb, schwach expl.	dunkelgelb, explosiv	orange, sehr zers.
2,4-Dibromdiazonium . . .	ebenso	gelb, wenig explosiv	tiefgelb, sehr explosiv	orangerot, sehr zers.
2,6-Dibromdiazonium . . .	ebenso	dunkelgelb, ziemlich expl.	dunkelorange, stark explosiv	blutrot, sehr zers.
Tribromdiazonium	ebenso	orange, sehr explosiv	blutrot, äufserst expl.	dunkelrot, kaum haltbar

Es wird also durch Methyl oder Methoxyl bei den Bromiden, Rhodaniden und Jodiden die Farbe und Explosivität gemindert, durch negatives Brom gesteigert. Bei den stets farbigen Diazocyaniden ist für den festen Zustand der Syndiazozustand festgestellt; bei den Bromiden, Rhodaniden und Jodiden ist mit zunehmender Farbe u. Explosivität ein Vorwalten des Syndiazotypus anzunehmen, während die Chloride ausnahmslos Diazoniumcharakter haben u. nur bei den sich zersetzenden, z. B. Trichlorbenzoldiazoniumchlorid, eine intermediäre Umwandlung in die Syndiazoform anzunehmen ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2179—88. 23/7. [27/6.].) Rassow.

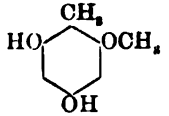
J. **Emerson Reynolds**, *Untersuchungen über Siliciumverbindungen.* IV. Teil.

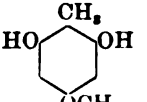
Über Silicodiphenyldiimid und Silicotriphenylguanidin. (J. Chem. Soc. London **77**. 836—39. Juli. — C. **1900**. II. 193. Juli. Dublin. Trinity College. Univ. Chem. Lab.) POSNER.

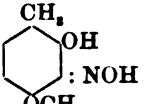
John Theodor Hewitt und **William George Aston**, *Die Bromierung von Benzolazophenol.* II. Teil. (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 247.) *Acetylbrombenzolazodibromphenol*, $C_{14}H_9O_2N_2Br_3$, bildet orangegelbe Prismen aus Chlf., F. 167°; sll. in CS_2, zwl. in Bzl., Ä., wl. in A. u. PAe. — *Benzoylbrombenzolazodibromphenol*, $C_{19}H_{11}O_2N_2Br_3$. Braunorangefarbige Nadeln, F. 129°; wl. in Eg., A. und PAe., ll. in Bzl. u. CS_2. — *Äthylbrombenzolazodibromphenol*, $C_{14}H_{11}ON_2Br_3$. Goldgelbe Nadeln aus Bzl. — *Tribrombenzolazophenol*, $C_{12}H_7ON_2Br_3$. Orangefarbige Prismen aus Eg., entsteht aus 13,2 g Tribromanilin beim Lösen in 15 ccm konz. Schwefelsäure und Zusatz von 5 ccm W. und 2,8 g Natriumnitrit. Das Diazoprod. wird auf Eis gegossen und die Lsg. mit 4 g Phenol und 40 g Soda in 300 ccm W. versetzt. — *Acetyltribrombenzolazophenol*, $C_{14}H_9O_2N_2Br_3$. Kleine, rote Krystalle aus Eg., F. 105°. — *Benzoyltribrombenzolazophenol*, $C_{19}H_{11}Br_3O_2N_2$. Gelbes, krystallinisches Pulver aus Amylalkohol, F. 132°, wl. in allen Solvenzien. (J. Chem. Soc. London **77**. 810—14. Juli. East London Technical College.) POSNER.

J. Herzig, *Studien über die Alkyläther der Phloroglucine* (I. Abhandlung **F. Aigner**, *Zur Kenntnis der Monoalkyläther des Phloroglucins.* Bei der Reduktion von Dinitroanisol mittels Zinn und HCl bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur entsteht *Diamidoanisolchlorhydrat*, $C_6H_2(OCH_3)(NH_2\cdot HCl)_2$, welches sich bei 220° zers. u. beim Kochen mit W. in *Phloroglucinmonomethyläther*, $C_6H_3(OCH_3)(OH)_2$, F. 75°, Kp_{12}. 189°, übergeht. Dies dürfte die bequemste Methode zur Darstellung des Äthers sein, da die Ausbeute 70—80% der theoretisch geforderten beträgt. Durch Bromieren in Eg.-Lsg. wird der Äther in *Tribromphloroglucinmonomethyläther*, $C_6Br_2(OCH_3)(OH)_2$, Nadeln aus Bzl., F. 123°, sll. in W., A. und Chlf., verwandelt. Das Tribromprod. giebt sein Brom nur teilweise an KOH ab und wird durch Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat in eine *Diacetylverbindung*, $C_6Br_2(OCH_3)(OCOCH_3)_2$, weifse Nadeln aus A., F. 112—114°, übergeführt. — *Dibenzoylphloroglucinmonomethyläther*, $C_6H_2(OCH_3)(OCOC_6H_5)_2$, Nadeln aus A., F. 96°, entsteht durch Behandlung des Äthers mit Benzoylchlorid und KOH. — *Diacetylphloroglucinmonomethyläther*, $C_6H_2(OCH_3)(OCOCH_3)_2$, Nadeln aus A., F. 74°, wird mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bereitet. — Analog wird *Dinitrophenetol*, F. 97°, aus A. (LOBRY DE BRUYN giebt 90° an) in *salzsaures Diamidophenetol*, $C_6H_2(OC_2H_5)(NH_2\cdot HCl)_2$, und dieses in *Phloroglucinmonoäthyläther*, $C_6H_2(OC_2H_5)(OH)_2$, lichtgelbe, krystallwasserhaltige Blättchen aus sd. W., F. 84—86°, Kp_{15}. 220°, übergeführt. (Monatshefte f. Chemie **21**. 433—45. 30/6. [5/4.*] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

Karl Konya, *Über Derivate des 2-Methyl-1,3,4,5-phentetrols.* Beim Ätherifizieren des Methylphloroglucins entstehen ein Dimethyläther, ll. in Xylol, und ein Monomethyläther, wl. in Xylol. Dem Monomethyläther kann die Formel I. oder II. zukommen; im ersten Falle mufste er nach den Beobachtungen von KOSTANECKI eine Dinitrosoverb. liefern, im letzteren jedoch nur eine Mononitrosoverb. Der Versuch

I. 

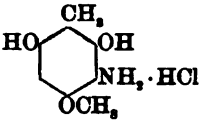
II. 

III. 

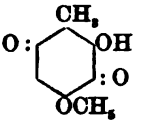
entscheidet für die letztere Annahme u. somit für die Formel II. des *Methylphloroglucinmonomethyläthers*, denn bei der Behandlung desselben mit Nitrit in alkohol.-essigsaurer Lsg. entsteht der *Nitrosomethylphloroglucinmonomethyläther* (III.), C_6H_4·

$CH_3 \cdot OCH_3 \cdot (NH)_2 \cdot NO$, violette, blätterige Krystalle aus A., die sich bei 194° sers. und bei der Reduktion mittels Zinnchlorür in das *Chlorhydrat des 2-Methyl-3-oxy-5-methoxy-4-amidophenols* (IV.), $C_6H \cdot CH_3(OH)_2 \cdot OCH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl$, Nadeln aus HCl, sll. in W. und A., übergehen. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man aus dem Chlorhydrat IV. das *Tetraacetyl-2-methyl-3-oxy-5-methoxyl-4-amidophenol*, $C_6H \cdot CH_3(OCH_3)(OCO \cdot CH_3)_2 \cdot N(COCH_3)_2$, weiße Kryställchen, F. 178° aus sd. A., ll. in Bzl., A., Essigester, unl. in W. und Ä. Durch Eisenchlorid wird das Chlorhydrat IV. zum *2-Methyl-3-oxy-5-methoxy-p-chinon* (V.), $C_6H \cdot CH_3 \cdot OCH_3 \cdot O_2 \cdot OH$, gelblichbraune, blätterige, glasglänzende Kryställchen, die bei 160° sublimieren und bei 186° schm., oxydiert. Das p-Chinon V. kann durch Zinnchlorürlsg. in das *2-Methyl-3-oxy-5-methoxyhydrochinon* (VI.), $C_6H \cdot CH_3 \cdot (OCH_3)(OH)_3$, weiße Krystallnädelchen,

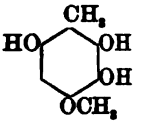
IV.



V.



VI.



welche sich bei 134° plötzlich oxydieren, übergeführt werden. Mit Essigsäureanhydrid liefert das Hydrochinon die *Triacetylverbindung*, $C_6H \cdot CH_3 \cdot (OCH_3) \cdot (O \cdot CO \cdot CH_3)_2$, weiße Krystalle aus Essigester, F. 174°. (Monatshefte f. Chemie **21**. 422—32. 30/6. [5/4.*] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

St. Opolski, *Zur Kenntnis der negativen Natur organischer Radikale.* Im *Dibenzylketon* ist ein Methenwasserstoffatom durch Alkyle ersetzbar; ein zweites reagiert nicht. *Methyldibenzylketon*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Natriumalkoholat und Methyljodid. Ölige, angenehm riechende Fl. D^{18}. 1,0357, Kp_{44}. 215°, n_D^{18}. 1,5548. — *Oxim des Methyldibenzylketons*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C(NOH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch NH_4OCl und Natronlauge bei 100°. Kleine, wasserhelle Krystalle aus A., F. 136,5°. In h. W. wl.; in A. und Ä. ll. — *Äthyldibenzylketon*, $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Wie beim Methylderivat. Angenehm riechendes, farbloses Öl. D^{18}. 1,0115, Kp_{66}. 232°, n_D^{18}. 1,5448. Erstarrt bei längerem Stehen und bildet dann feine Nadeln aus A., F. 48°. — *Oxim des Äthyldibenzylketons*, $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(NOH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Wasserhelle Krystalle, F. 102,5°. In h. W. wl., in A. u. Ä. ll. Verss., in Dibenzylketon direkt mehrere oder in die Monosubstitutionsprodd. weitere Alkyle einzuführen, verliefen negativ. (Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie **1900**. 2/4.* Sep. v. Vf.) RASSOW.

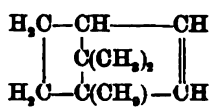
J. Bougault, *Synthese der Paramethoxyhydratropasäure.* TRINIUS glaubte, eine Synthese der *Phloretinsäure* (F. 128°) bewerkstelligt zu haben (LIEBIG's Ann. **227**. 262), indem er die Atropasäure hydrierte, die Hydratropasäure durch Nitrieren in die p-Nitrohydratropasäure überführte, letztere zur p-Amidohydratropasäure reduzierte und diese durch Diazotierung in die *p-Oxyhydratropasäure*, $OH—C_6H_4—CH<^{COOH}_{CH_3}$ (F. 130°), verwandelte. Da Vf. die Identität der Phloretinsäure mit der p-Hydrocumarsäure festgestellt hat (S. 328), womit deren Formel als $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ sicher gestellt ist, so mußte hier ein Irrtum vorliegen. Vf. wiederholte deshalb die Synthese der p-Oxyhydratropasäure nach den Angaben von TRINIUS und stellte durch Darst. des *Methylesters* dieser S. $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH<^{COOH}_{CH_3}$ (F. 57°) fest, daß dieser Ester von demjenigen der Phloretinsäure verschieden ist (F. des Methylesters der Phloretinsäure 101°), dagegen aber mit der von ihm durch Oxydation des Anethols erhaltenen *Methoxyhydratropasäure* (F. 57°) identisch ist. Umgekehrt läßt sich auch durch Verseifung des aus Anethol erhaltenen Esters mit HJ eine mit der

oben synthetisch dargestellten p-Oxyhydratropasäure identische S. gewinnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 270—72. [23/7.*].) RUFF.

Siegfried Ruhemann u. **H. E. Stapleton**, *Kondensation von Acetylendicarbonsäureäthylester mit Basen und β-Ketonsäureestern.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 92.) *Hydroxyaminopyrimidincarbonsäureester*, $C_7H_9O_3N_3$, entsteht leicht beim Mischen alkoh. Lgg. von Guanidinthiocyanat, Acetylendicarbonsäureester und Natriumäthylat im molekularen Verhältnis. Kleine, gelbe Nadeln aus A. Zers. sich bei 220°, wl. in W., ll. in A. Chloroplatinat, $(C_7H_9O_3N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbe Nadeln. Beim vorsichtigen Verseifen mit kons. Kalilauge entsteht die *Hydroxyaminopyrimidincarbonsäure*, $C_5H_5O_3N_3$. Weißes Pulver, wl. in allen Solvenzien. Schwärzt sich bei 320°. Silbersalz. Gelatinöser Nd. — *Glyoxalinrot*, $C_{12}H_{12}O_2N_4$, entsteht beim Mischen alkoh. Lgg. von Natriumäthylat und Benzamidinchlorhydrat mit Acetylendicarbonsäureester oder Chlorfumarsäureester. Rubinrote Krystalle aus A., wl. in W. Die *Verbindung* $C_{12}H_{14}O_2N_4$ zers. sich bei 262°. (J. Chem. Soc. London **77**. 804—10. Juli. Cambridge. GONVILLE and CAIUS College.) POSNER.

Jan Piepes-Poratyński, *Über die Polymerisation des p-Tolunitrils. p-Kyantolin*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN)_3$. B. Aus p-Tolunitril, p-Toluylchlorid, Chlorammonium und Aluminiumchlorid bei längerem Erhitzen auf 150° zuerst als dunkle Masse gewonnen. Schöne, weiße, starkglänzende, nadelförmige Krystalle aus Bzl., F. 276—277°. In W. unl., in A. wl., in h. Bzl. ll. Ist trimolekulares p-Tolunitril. Geht durch Zinkstaub in sd. Eg. über in das dem Lophin analoge *p-Tolulin*, $C_{24}H_{22}N_2$. Kleine, weiße Nadeln, F. 234—235°. In W. unl.; 100 Tle. A. lösen bei 16° 2,82 Tle., beim Sieden 9,851 Tle. Oxydiert sich in Ggw. von alkoh. Kali durch Luftsauerstoff unter starker Fluoreszenz. Giebt Salze mit HCl und H_2PtCl_6. Ist *Tritolylglyoxalin*. (Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie **1900**. 5/3.* Sep. v. Vf.) RASSOW.

Georg Wagner und **Waclaw Brykner**, *Bornylen, ein neues Terpen.* Wird Pinenjodhydrat mit Na-Phenolat auf 160—170° erhitzt, so entsteht im wesentlichen Camphen. Erhitzt man aber 240 g Pinenjodhydrat mit 120 g KOH und 180 g A. 4 Stdn. lang auf 170° (Rohr), so erhält man neben Bornyl- oder Isobornyläthyläther ein Gemenge von Camphen mit einem neuen Terpen, dem *Bornylen*. Vom Camphen wird es durch Erhitzen des Gemenges mit H_2SO_4-haltiger Essigsäure auf 55—60° (Rohr) getrennt. Camphen geht dabei in Isobornylacetat über. Das neue Terpen, das Bornylen, ist ein sehr flüchtiges Prod., F. 97,5 bis 98°, Kp_{750}. 149—150°, giebt bei der Oxydation mit verd. $KMnO_4$-Lg. aktive Camphersäure. Das neue Terpen ist das eigentliche, dem Campher und Borneol entsprechende Camphen, welches wahrscheinlich mit HCl das Chloranhydrid des Borneols (Pinenhydrochlorid) geben wird. Vf. nimmt für das neue Terpen die obenstehende Konstitutionsformel an. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2121—25. 23/7. [10/7.] Warschau.) HESSE.



Frederic Stanley Kipping, *Isomere, partiell racemische Salze, welche fünfwertigen Stickstoff enthalten.* (I—IV. Teil.) *Bromcamphersulfonate, Chlorcamphersulfonate u. cis-π-Camphanate des Hydrindamins.* (Kurze Referate nach Proceedings Chem. Soc. und J. Chem. Soc. London s. C. **97**. I. 862; **99**. II. 252; **1900**. I. 767.) I. *Die isomeren Hydrindaminbromcamphersulfonate. α-Salz*, $C_{10}H_{14}BrOSO_2H \cdot C_9H_{11}N$ (+ $1^1/_2H_2O$?), weniger l. als das β-Salz. Konzentrisch gruppierte Nadeln aus W., zuweilen kompakte Prismen, F. 149—151°, ll. in A. und h. W., in k. Essigester und W. *β-Salz*, $C_{10}H_{14}BrOSO_2H \cdot C_9H_{11}N + {}^3/_4H_2O$. Durchsichtige Prismen aus W., F. 129—130°, zll. in k. W., ll. in A. und Essigester. Es kann durch wieder-

holtes Eindampfen seiner wss. Lsg. fast vollständig in das α-Salz umgewandelt werden. — II. *Die isomeren Hydrindaminchlorcamphersulfonate. α-Salz*, $C_{10}H_{14}ClO SO_3H \cdot C_9H_{11}N$ (+ 2 oder $1^3/_4 H_2O$). Durchscheinende Nadeln. Schmilzt bei 100° in seinem Krystallisationswasser. Das wasserfreie Salz sintert bei 160° und schm. bei 165—166°; wl. in k., ll. in h. W.; ll. in Chlf. und A. *β-Salz*, $C_{10}H_{14}ClOSO_3H \cdot C_9H_{11}N$. Krystallisiert in zwei verschiedenen Formen. Kleine, durchsichtige Prismen mit $^3/_4 H_2O$ oder Nadeln mit $1^1/_4 H_2O$. Kann durch wiederholtes Eindampfen der wss. Lsg. in das α-Salz übergeführt werden. — III. *Die isomeren Hydrindamin-cis-π-camphanate. α-Salz*, $C_{10}H_{14}O_4 \cdot C_9H_{11}N$, weniger l. in W. u. A. als das β-Salz. Konzentrisch gruppierte Prismen oder Nadeln aus A., F. 193°. *β-Salz*, $C_{10}H_{14}O_4 \cdot C_9H_{11}N$. Die Krystalle sind ähnlich denen des α-Salzes, aber kleiner. Sintert bei 165°; F. ca. 170°. Es läfst sich durch wiederholtes Eindampfen der wss. oder alkoh. Lsg. langsam in das α-Salz umwandeln. (J. Chem. Soc. London **77**. 861—922. Juli. Nottingham. Univ. College.) POSNER.

Hugo v. Soden, *Über die Bestandteile des ostindischen Sandelholzöles.* Der Mitteilung der Unterss. geht eine erschöpfende Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Litteratur über das ostindische Sandelholzöl voraus. — Darst. des Santalols. Unter *Santalol* sind die über 300° sd. sesquiterpenalkoholischen Bestandteile des Öles zu verstehen. Dieselben bestehen nach früheren Unterss. des Vf.'s mit **Göcke** (vergl. v. SODEN u. MÜLLER, Pharm. Ztg. **44**. 258; C. **99**. I. 1082) aus zwei einander sehr ähnlichen Sesquiterpenalkoholen, welche von GUERBET (S. 97) α- u. β-Santalol genannt worden sind. Man erhält reines Santalol, indem man ostindisches Sandelholzöl mit 10% KOH, in der 3-fachen Menge 90%ig. A. gel., mehrere Stunden h. verseift u. das gut gewaschene Öl durch Dest. im Vakuum von allen niedriger sd. Anteilen, welche hauptsächlich aus Sesquiterpenen bestehen, trennt. Das auf diese Weise gewonnene Santalol (DRP. 110485; kommt als „Gonorol" in den Handel) ist ein wasserhelles dickes Öl, D^{15}. 0,978—0,980, Kp. ca. 303—306°, l. in 3 Tln. 70%ig. A., optische Drehung ca. —16 bis —19°, Geruch schwach sandelholzartig. Es ist nach RIEHL der wirksame Bestandteil des ostind. Sandelholzöles.

Zerlegung des Santalols in α- und β-Santalol. Durch eine allerdings recht umständliche und langwierige Fraktionierung im Vakuum konnte das Santalol in seine beiden Komponenten annähernd zerlegt werden. Die niedriger sd. (Kp. ca. 300—302°), hauptsächlich aus *α-Santalol* bestehende Fraktion war schwach rechtsdrehend, D^{15}. 0,9783. Die höher sd. (Kp. 308—311°) Fraktion enthielt vorwiegend *β-Santalol* u. hatte D^{15}. 0,980, optische Drehung über —45°. Behufs Reindarst. des α-Santalols aus der ersteren Fraktion v. Kp. 300—302° wurde dieselbe mit gleichem Gewicht Phtalsäureanhydrid u. ca. die Hälfte Bzl. einige Stunden auf ca. 80° erhitzt, die Schmelze in Ä. gel. (wobei nicht in Rk. getretenes Anhydrid zurückbleibt), Ä. u. Bzl. dann mit Wasserdampf abgeblasen u. die zurückgebliebene α-Santalylphtalsäure in $KHCO_3$ und viel W. gel. Zur weiteren Reinigung wurde alsdann die Lsg. des α-santalylsauren K mit Ä. ausgeschüttelt (wodurch etwaige ungel. Phtalsäureester des Santalols und geringe Mengen stark sandelholzartig riechende Stoffe etc. entfernt werden), dann mit H_2SO_4 angesäuert und wieder ausgeäthert. Die abgeschiedene gereinigte α-Santalylphtalsäure (dickes Öl) wurde schliefslich mit alkoh. KOH verseift, u. das erhaltene α-Santalol im Vakuum fraktioniert. Es bildete ein farbloses, schwach sandelholzartig riechendes, dickes Öl, D^{15}. 0,977, optische Drehung bei 18° ca. +2°, Kp. 301—302°, Kp_8. 155°. Das α-Santalol hat die Zus. $C_{15}H_{23} \cdot OH$ u. ist der Hauptbestandteil des Santalols und des ostind. Sandelholzöles. — *α-Santalylacetat*, $CH_3COO \cdot C_{15}H_{23}$, durch Fraktionieren des rohen, mittels Einw. von Essigsäureanhydrid auf α-Santalol dargestellten Acetats im Vakuum gereinigt; D^{15}. 0,988,

optische Drehung ca. +3°, Kp. 311—312° (Estergehalt 99,90—100,20% gefunden). — Die Unters. des reinen β-Santalols ist noch nicht beendet.

Santalen (= *β-Santalen* GUERBET, l. c.). Das schon früher (vgl. v. SODEN u. MÜLLER, l. c.) erwähnte Sesquiterpen, welches in Zukunft β-Santalen genannt wird, wurde durch nochmaliges Verseifen der bei der Santalolfabrikation abfallenden Vorläufe von D^{15}. 0,900 mit alkoh. KOH, Dest. des verseiften Öles mit Wasserdampf und Fraktionierung im Vakuum dargestellt. Die optische Drehung der β-Verb. dürfte über −30° liegen.

Teresantalsäure. Diese von GUERBET (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 417; C. **1900**. I. 604) im ostindischen Sandelholzöle aufgefundene S. ist mit der früher von v. SODEN und MÜLLER (l. c.) im gleichen Öle gefundenen S. vom F. 154° identisch (vergl. nachst. Ref.). Man erhält die S., welche „frei" (vielleicht auch verestert) im ostindischen Sandelholzöle (¼—½%) vorkommt, indem man das Öl wiederholt mit 10%ig. $NaHCO_3$-Lsg. (worin die S. sich langsam auflöst) umschüttelt u. die filtrierten alkal. Laugen mit verd. H_2SO_4 ansäuert. Die rohe, krystallinisch ausfallende S. wird aus A. umkrystallisiert.

In einem „Nachtrag" wird die letzte Arbeit von GUERBET (S. 97) besprochen; die darin angegebenen, mit den Resultaten des Vf.'s in Widerspruch stehenden Eigenschaften des α-Santalols (Zus., optische Drehung) hält derselbe nicht für richtig. (Arch. der Pharm. **238**. 353—66. 31/7. Mai. Leipzig. Lab. v. HEINE & Co.) v. SODEN.

Friedrich Müller, *Zur Kenntnis des ostindischen Sandelholzöles.* (Vgl. vorst. Ref.) Zur Unters. dienten einerseits die bei der Darst. des Sandelholzes zuerst übergehenden Anteile des Öles („Vorläufe"), andererseits die zum Teil bei der Darst. des Santalols (DRP. 110485) aus den Verseifungslaugen, zum Teil in anderer Weise gewonnenen, sauren Bestandteile des Öles.

I. Untersuchung der Vorläufe. Aus 300 kg ostindischem Sandelholzöl wurden ca. 3½ kg Vorläufe erhalten, welche behufs Entfernung der in ihnen enthaltenen Teresantalsäure (s. unten) mit 3%ig. Natronlauge durchgeschüttelt u. dann im Vakuum (15 mm) fraktioniert wurden. Die ersten Fraktionen von niedrigem D. u. Kp. enthielten einen KW-stoff (Santen), die nächstfolgenden von hohem D. u. hoher Linksdrehung Ketone (Santalon), die letzten Fraktionen bestanden fast völlig aus Sesquiterpenen, welche weder mit Nitrosylchlorid, noch Halogenen feste Derivate lieferten. — *Santen*, C_9H_{14}, aus der niedrigst sd. Fraktion der Sandelholzölvorläufe gewonnen, hat Ähnlichkeit mit Pinen, Kp. 139—140°, D^{15}. 0,871. Tropft man zu einem gut abgekühlten (Kältemischung) Gemenge von 5 g Santen, 5 g Eg. und 6 g Äthylnitrit 7,5 ccm kons. HCl, so scheidet sich *α-Santennitrosochlorid*, $C_9H_{14}NOCl$, in prachtvoll kornblumenblauen Krystallen aus, ll. in organischen Lösungsmitteln, F. 108° (Zers.). Diese blaue Modifikation polymerisiert sich nach einiger Zeit zu dem weißen *β-Santennitrosochlorid*, welches sehr beständig, in organischen Lösungsmitteln auffallend unl. ist und sich beim Erhitzen auf ca. 90° in das blaue α-Prod. zurückverwandelt. — Mit Basen konnten aus dem α-Nitrosochlorid charakteristische, krystallinische Nitrolamine nicht dargestellt werden. Santen liefert mit salpetriger S. ebenfalls ein krystallinisches blaues *Nitrosit*, welches jedoch nicht einheitlicher Natur zu sein scheint. — *Santenchlorhydrat*, $C_9H_{14} \cdot HCl$, entsteht beim Einleiten von trockener HCl in eine Lsg. von Santen in trockenem Ä. u. raschen Verdunsten des letzteren, F. ca. 80°, isomerisiert sich scheinbar rasch und ist dem Pinenchlorhydrat sehr ähnlich. — *Santentribromid*, $C_9H_{14}Br_2$, (Eintropfen von 4 Br in eine gut gekühlte Chlf.-Lsg. des Santens), Krystalle aus Methylalkohol, F. 62—63°. — Die Oxydation des Santens mit Permanganat gab eine noch nicht untersuchte flüssige S.

Ketone aus Sandelholzölvorläufen. Die oben erwähnten ketonhaltigen Fraktionen (Kp_{15}. 80—100°, D^{15}. ca. 0,98) gaben mit alkoh. Semicarbasid nach kurzer Zeit ein krystallinisches Semicarbazon vom F. 224° in geringen Mengen. Aus den

abfiltrierten Laugen konnten nach einigen Tagen mit W. gröfsere Mengen eines anderen, bei 175° schm. zweiten Semicarbazons ausgefällt werden. Beiden Semicarbazonen liegen verschiedene Ketone zu Grunde. — *Santalon*, $C_{11}H_{16}O$, wird aus dem sorgfältig mit PAe. und Ä. gewaschenen *Semicarbazon* vom F. 175° durch Zers. mit h. verd. H_2SO_4 gewonnen, bildet ein nach Campher u. Thujon riechendes Öl, Kp. 214—215°, Kp_{15}. 88—89°, D^{15}. 0,9906, optische Drehung —62°. *Santalonoxim*, F. 74,5—75,5°, bildet mit h. verd. H_2SO_4 kein Santalon zurück, sondern giebt einen nitrilartig riechenden Körper. — *Hydrobromsantalon*, durch Einw. von in Eg. gel. HBr auf Santalon entstanden, liefert beim Kochen mit Natriummethylat ein flüss., stark campherartig riechendes, anscheinend isomeres Keton; Oxim, F. ca. 100°. — Im ostindischen Sandelholzöl sind ca. 0,045—0,07% Santalon enthalten. — Aus dem bei 224° schm., in A. wl. *Semicarbazon* konnte ein anderes, nicht näher untersuchtes, campherartig riechendes *Keton*, welches Neigung zum Festwerden zeigte, isoliert werden.

II. Saure Bestandteile des Sandelholzöles. *Teresantalsäure*, $C_{10}H_{14}O_2$. Aus der zum Ausschütteln der Vorläufe gebrauchten 3%ig. Lauge (s. oben) wurde nach Entfernung sehr geringer Mengen Phenole durch CO_2 eine feste S. von F. 157° (Prismen aus A.), Kp_{11}. ca. 150° abgeschieden, welche swl. Ag- und Pb-Salze, ein leicht dissociierbares Ammonsalz und ein in Natronlauge swl. Natronsalz bildet, und welche mit der von GUERBET (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 417; C. **1900**. I. 604) aufgefundenen Teresantalsäure identisch ist. Die S. scheidet sich beim Einleiten von HCl in ihre konz. methylalkoh. Lsg. (Kühlung) wieder aus, um sich dann nach einiger Zeit (24 Stdn.) in *Hydrochlorteresantalsäure*, $C_{10}H_{14}O_2 \cdot HCl$, F. 193°, ll. in organischen Lösungsmitteln, zwl. in PAe., umzuwandeln. Letztere sättigt in der Kälte nur 1 Mol. Alkali. Die fein pulverisierte S. geht, mit verd. Natronlauge geschüttelt, sofort in Lsg.; schon nach wenigen Sekunden scheidet diese Lsg. einen bei 103° schm., borneolartig riechenden Körper, das *Teresantalsäurelakton*, $C_{10}H_{14}O_2$, ab. Zuweilen entsteht hierbei ein flüssiger KW-stoff. Aus den alkal. Laugen dieses Laktons konnte mit H_2SO_4 eine neue S. abgeschieden werden, welche auch durch Kochen des Laktons mit verd. Natronlauge erhalten wird, u. welche eine zweibasische *Oxyhydroditeresantalsäure*, $C_{13}H_{26}O \cdot (COOH)_2$, F. 143—144°, ist. — Teresantalsäure wird von Permanganat langsam angegriffen und giebt mit CrO_3 nur flüssige Prodd. Bei der trockenen Dest. ihres Ca-Salzes mit essigsaurem Ca erhält man anstatt eines Ketons den *Kohlenwasserstoff* C_7H_{10}, D^{15}. 0,818, Kp. 105—110°, welcher auch durch Dest. des teresantalsauren Ca allein entsteht. — *α-Santen*, C_9H_{14}, Kp. 140°, D^{15}. 0,870. Dieser KW-stoff entsteht aus Teresantalsäure unter CO_2-Abspaltung, wenn die S. 3—4 Stunden mit verd. H_2SO_4 (1 + 4) am Rückflufskühler gekocht wird. Seine Ähnlichkeit mit dem Santen, von dem es sich hauptsächlich durch die FF. seines *Tribromids* (53—54°) u. *Hydrochlorids* (ca. 65°) unterscheidet, ist so grofs, dafs die Möglichkeit einer Identität nicht von der Hand zu weisen ist. Falls letzteres der Fall wäre, so wäre die Annahme berechtigt, dafs das Santen sich erst bei der Dest. des Sandelholzes aus der Teresantalsäure bildet. Destilliert man Teresantalsäure direkt mit verd. H_2SO_4 u. Dampf, so geht aufser wenig *α*-Santen vorwiegend ein fenchylalkoholartig riechender, fester Körper über.

Untersuchung von Verseifungslaugen des Sandelholzöles. 80 kg Sandelholzöl wurden zuerst häufig mit 10%ig. $NaHCO_3$-Lsg., dann wiederholt mit verd. Natronlauge geschüttelt und schliefslich mit h. alkoh. KOH verseift. Aus den Bicarbonatlsgg. wurden 264 g Teresantalsäure (welche hauptsächlich „frei" im Öle vorkommt) gewonnen. Die Ausschüttelungen mit k. verd. Natronlauge geben 233 g eines anfangs flüssigen, nach einiger Zeit erstarrenden Säuregemisches, welches kleine Mengen von stark riechenden Phenolen enthielt u. zu $^2/_3$ aus fester Teresantalsäure bestand. Der Rest besteht nach Ansicht des Vf.'s aus GUERBET's *Santalsäure* (l. c.) und wahrscheinlich aus einer zweiten festen, niedrig schm. S. Die weiteren Unters.

der abgeschiedenen SS. rechtfertigen die Annahme, daſs neben Santalsäure, falls deren Formel $C_{15}H_{24}O_2$ richtig ist, noch eine dritte S. in erheblicher Menge im Sandelholzöl enthalten sein muſs. Aus den h. alkoh. Verseifungslaugen konnten noch 387 g flüssige SS. abgeschieden werden, deren Unters. noch aussteht. (Arch. der Pharm. **238**. 366—83. 31/7. [29/5.] Leipzig. Lab. von HEINE & Co.) v. SODEN.

G. v. Georgievics, *Zur Kenntnis der gefärbten Rosanilinbase u. ihrer Färbungen.* (Monatshefte f. Chemie **21**. 407—12. — C. **1900**. II. 164.) FROMM.

Gilbert Thomas Morgan, *Die Einwirkung von Formaldehyd auf Amine der Naphtalinreihe.* II. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 264.) *Methylendi-1-brom-2-naphtylamin*, $C_{21}H_{16}N_2Br_2$, entsteht, wenn man 1-Brom-2-naphtylamin in Eg. auflöst und mit einem Überschuſs von Formaldehyd versetzt. Farblose Nadeln aus A., F. 141—143°. *Methylendi-1-chlor-2-naphtylamin*, $CH_2(NHC_{10}H_6Cl)_2$, entsteht ebenso aus Chlornaphtylamin und Formaldehyd. Farblose Nadeln aus Chlf. oder Bzl., F. 179—180°. Durch Benzylierung von β-Naphtylamin konnte kein Monobenzylprodukt erhalten werden, sondern es entstand nur *Dibenzyl-β-naphtylamin*, $C_{10}H_7N(C_7H_7)_2$. Farblose Krystalle aus A., F. 119—120°. Pikrat. Gelbe Schuppen aus A., F. 137—138°. Chloroplatinat. Braungelber Nd. *2 : 2'-Tetrabenzyldiamino-1 : 1'-dinaphtylmethan*, $C_{49}H_{42}N_2$. Aus Dibenzyl-β-naphtylamin in Eg., Formaldehyd und etwas Essigsäureanhydrid. Farblose, glänzende Platten aus Essigester, F. 164 bis 165°, wl. in A. (J. Chem. Soc. London **77**. 814—29. Juli. London. Royal College of Science.) POSNER.

Adalbert Engler, *Antidiazonaphtalinsalze u. Naphtylnitrosamin. Antidiazotate*, $\begin{matrix}ArN\\ \|\\ N\cdot OMe\end{matrix}$, sind neutrale oder kaum hydrolysierte Salze echter SS.; da die durch stärkere SS. entstehenden Hydrate aber Nichtelektrolyte sind, müssen sie als Pseudosäuren, ArNH·NO (primäre Nitrosamine), aufgefaſst werden (vgl. HANTZSCH, SCHÜMANN und ENGLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1703; C. **99**. II. 302); analog verhalten sich die Verbb. der β-Naphtalinreihe. — *β-Antidiazonaphtalinnatrium*, $C_{10}H_7ON_2Na + H_2O = C_{10}H_7\begin{matrix}N\\ \|\\ NONa\end{matrix}$. Darst. Nach BÖCKING (Diss. Basel 1894). Wird über P_2O_5 wasserfrei und haltbarer. Weiſse, glänzende Krystalle. In viel W. klar l. ohne merkliche Hydrolyse, da $\Delta\mu_{1024-32}$. 4,2. In konz. wss. Lsg. tritt Zers. ein. Liefert mit Essigsäure *β-Naphtylnitrosamin*, $C_{10}H_7\cdot NH\cdot NO$. In festem Zustande neutral reagierend, aber sehr zersetzlich. Löst sich in W. erst bei v_{1024} klar auf. Eine derartig verd. Lsg., aus Diazotat u. HCl dargestellt, zeigt sofort nur die Kochsalzleitfähigkeit. Reagiert in Bzl. nicht mit Phosphorchloriden oder Acetylchlorid; diese Lsg. giebt mit trockenem NH_3 kein Salz. Ist also eine Pseudosäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2188—90. 23/7. [27/6.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) RASSOW.

G. v. Georgievics und **L. Springer**, *Beiträge zur Kenntnis des Oxydationsprozesses.* (Monatshefte f. Chemie **21**. 413—21. — C. **1900**. II. 267.) FROMM.

H. Lloyd Snape, *Racemische und optisch aktive Formen des Isoamarins.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 105.) *d-Isoamarintartrat*, $C_{21}H_{18}N_2\cdot C_4H_6O_6\cdot 2H_2O$. Krystalle aus A., $[\alpha]_D^{13}$ in 90%igem A. +95,62° (c = 1,56). *l-Isoamarintartrat*, $[\alpha]_D$ = —71,94° (c = 4,01). — *d-Isoamarin*, $[\alpha]_D$ in A. anfangs +55,00°, nach 3 Stdn. +41,66° (c = 1,5). — *l-Isoamarin*, $[\alpha]_D$ in A. anfangs —67,11°, nach einigen Stunden —28,94° (c = 1,49). Eine gesättigte Lsg. in 90%igem A. enthält bei 14° 1,24% r-Isoamarin, bezw. 3,01 oder 3,05% d- oder l-Base. F. des Isoamarins

196°, der d-Base 175—176°, der l-Base 174—175°. D. des Isoamarins 1,16, der beiden aktiven Basen 1,12. Die Krystalle der beiden aktiven Basen sind orthorhombische Prismen mit sphenoidaler Hemiëdrie. (J. Chem. Soc. London **77**. 778—88. Juli. Aberystwyth. University College of Wales.) POSNER.

W. J. Sell u. **F. W. Dootson**, *Die Chlorderivate des Pyridins.* VI. *Die Konstitution einiger Aminochlorpyridine.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 110.) *Tetrachlor-2-aminopyridin*, $C_5H_2N_2Cl_4$. Trichloraminopyridin vom F. 159 bis 160° (J. Chem. Soc. London **75**. 980; C. **99**. II. 1055) wird mit einem kleinen Überschuſs von Phosphorpentachlorid im zugeschmolzenen Rohr 4 Stdn. auf 220—225° erhitzt. Es ist identisch mit dem früher (J. Chem. Soc. London **77**. 236; C. **1900**. I. 818) beschriebenen. Löst man das 3 : 4 : 5-Trichloro-2-aminopyridin in 80%iger Schwefelsäure und setzt die berechnete Menge Kaliumnitrit zu, so entsteht *3 : 4 : 5-Trichlor-2-hydroxypyridin*, $C_5H_2OCl_3$. Feine Nadeln aus W., ll. in A. und Eg. Ammoniumsalz. Farblose Platten, die an der Luft Ammoniak verlieren. Kalium- und Natriumsalz sind sll. Silbersalz. Gelatinöser Nd. Erhitzt man diese Verb. mit Phosphoroxychlorid u. dem Doppelten der berechneten Menge Phosphorpentachlorid eine Stunde auf 182°, so entsteht *2 : 3 : 4 : 5-Tetrachlorpyridin*. Erhitzt man 3 : 5 : 6-Trichlor-2-aminopyridin mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid 4 Stdn. im Rohr auf 220—225°, so entsteht *Tetrachlor-2-aminopyridin*, $C_5H_2N_2Cl_4$. Krystalle aus A., F. 174—175°. (J. Chem. Soc. London **77**. 771—74. Juli. Cambridge. University. Chem. Lab.) POSNER.

Ludwig Ternájgó, *Über eine neue Darstellungsweise der p-Pyridindicarbonsäure und über einige Derivate derselben.* Vf. modifiziert die Darstellungsmethode der Cinchomeronsäure von WEIDEL u. SCHMIDT aus Chinin, so daſs 42% Ausbeute erhalten werden, verwandelt diese Säure nach GOLDSCHMIEDT und STRACHE in ihr Anhydrid und erhält aus diesem in nahezu quantitativer Ausbeute den *Cinchomeronsäuremethylester*, $C_5H_3N \cdot COOCH_3 \cdot COOH$, F. 154°. Das Silbersalz dieses Esters zers. sich beim Erhitzen im Wasserstoffstrome in Ag, CO_2 u. *p-Pyridincarbonsäuremethylester*, $C_5H_4NCOOCH_3$, Kp_{21}. 104°, Kp. 207—209°, E. 1,5°, F. 8,5°. Man erhält so 58% der theoretischen Ausbeute dieses Esters. Durch KOH wird der Ester zu *p-Pyridincarbonsäure*, Nadeln aus W. F. 310°, deren Platindoppelsalz, $(C_5H_5NO_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, mit $2H_2O$ krystallisiert, verseift. Der Isonikotinsäuremethylester liefert ein Chlorhydrat, $C_5H_4NCOOCH_3 \cdot HCl$, das sich bei 257° zers., ein Chlorplatinat, $C_{14}H_{16}N_2O_4Cl_6Pt$, F. 174—175°, und ein Jodmethylat, $C_5H_4NCOOCH_3 \cdot JCH_3$, in scharlachroten Nadeln aus W. F. 183—184°. Durch feuchtes Silberoxyd wird das Halogenmethylat des Esters in *Isonikotinsäuremethylbetain*, $C_7H_7NO_2 + H_2O$, Nadeln, F. 264°, sll. in W. übergeführt, dessen Platindoppelsalz, $C_{14}H_{16}O_4N_2Cl_6Pt + H_2O$, in triklinen roten Tafeln und Nadeln krystallisiert. Durch methylalkohol. NH_3 wird der Ester bei 140—150° in *Isonikotinsäureamid*, $C_6H_6N_2O$, perlmutterglänzende Blättchen aus A. durch Bzl. F. 155,5—156° verwandelt. (Monatshefte f. Chemie **21**. 446—60. 30/6. [5/4.*] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

Hooper Albert Dickinson Jowett, *Die Konstitution des Pilocarpins.* I. Teil. (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 113.) *Methylisopilocarpin* bildet folgende Salze: Pikrat. Orangegelbe Nadeln aus h. W. oder A., swl. in k. W. u. A., F. 136°. — Chloroplatinat, $[C_{11}H_{18}(CH_3)O_2N_2]_2H_2PtCl_6$. Orangefarbige Würfel aus h., angesäuertem W., F. 218°. Für den bei der Oxydation des Isopilocarpins entstehenden *Ester* $C_9H_{14}O_4$ wird jetzt angegeben $[\alpha]_D^{15} = +39{,}8°$; unl. in W., l. in Ä. und A. Bei der Behandlung dieses Esters mit Phosphorpentabromid entstehen nebeneinander der *Bromäthylester*, $C_5H_9Br(COOC_2H_5)_2$ (Kp. 165—170°), und ein *ungesättigter Ester*. Durch Kochen des Gesamtprod. mit 2 Mol. Diäthylanilin geht

die ganze Menge in diesen ungesättigten Ester über. Der ganze Vorgang stellt sich folgendermaſsen dar:

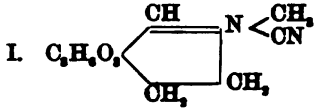
$$\underset{\text{Ester } C_9H_{14}O_4}{(CH_3)_2\cdot CH\cdot \underset{\substack{|\\ O}}{CH}\cdot \underset{\substack{|\\ CO}}{CH}\cdot COOC_2H_5} \longrightarrow \underset{\text{Bromäthylester}}{(CH_3)_2\cdot CH\cdot CHBr\cdot CH(COOC_2H_5)_2}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Ungesättigter Ester}}{(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH : C(COOC_2H_5)} \longrightarrow \underset{\text{Säure vom } Kp_{10}.\ 180-200^\circ}{(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(COOH)_2}$$

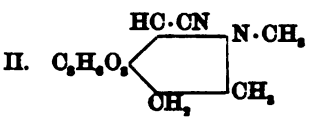
$$\longrightarrow \underset{\text{Isobuttersäure.}}{(CH_3)_2CH\cdot COOH} + CO_2$$

(J. Chem. Soc. London **77**. 851—60. Juli. The Welcome Chem. Research Lab.) Posner.

A. Hantzsch und **M. Kalb**, *Cotarnincyanid als Pseudosalz* (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3131; C. **1900**. I. 112). Freund hat gefunden (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 380; C. **1900**. I. 610), daſs *Cotarnincyanid* in einigen Fällen als Cotarniniumsalz (I.), in einigen als Pseudosalz (II.) reagiert. Vff. haben die Unters. wieder



I.



II.

aufgenommen (vergl. oben „Diazocyanide"). *Cotarnincyanid* als solches hat die Formel II. Es ist in Bzl. und Lg. l. In W. ist es swl.; der in Lsg. gehende Teil besteht aber aus Ionen des *Cotarniniumcyanids* (I.); die Menge des echten Cotarniniumcyanids beträgt bei 0° und v_{1024} nur 13%, steigt aber mit der Temperatur sehr stark. Diese Menge genügt, um das Cotarnincyanid, z. B. gegen $AgNO_3$, wie ein echtes Cyanid reagieren zu lassen. Die, mit den Syndiazocyaniden verglichen, leichte Löslichkeit des Cotarnincyanids in Salzsäure erklärt sich durch Anlagerung von HCl an das tertiäre, basische Stickstoffatom und Abspaltung von HCN:

$$\begin{matrix}\cdot CH(CN)\\ \cdot CH_2\end{matrix}\!\!>N\cdot CH_3 \longrightarrow \begin{matrix}\cdot CH(CN)\\ \cdot CH_2\end{matrix}\!\!>NCH_3\cdot HCl \longrightarrow \begin{matrix}\cdot CH\\ \cdot CH_2\end{matrix}\!\!>NCH_3\cdot Cl + HCN.$$

In absol. A. und in wss. A. von 50% ist Cotarnincyanid fast gar nicht isomerisiert, μ^{25}_{128}. 0,27 und μ^{25}_{256}. 2,2. Das System [Cotarniniumchlorid + KCN = Cotarnincyanid + KCl] zeigt eine geringere Leitfähigkeit als das reine Cyanid, weil das KCl die Dissociation erheblich vermindert; bei 25° ist das System sofort konstant, während es bei 0° zuerst eine gröſsere Leitfähigkeit zeigt und erst allmählich auf den normalen Wert zurückgeht. Eine ähnliche langsame Umwandlung in Pseudosalz zeigt das Methylphenylhydrocyanauramin (Stock, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 319; C. **1900**. I. 546).

Pseudosalze sind echte organische Verbb., die sich in organischen Mitteln, auch KW-stoffen, lösen. In W. und zum Teil in A. werden sie mehr oder minder isomerisiert zu strukturverschiedenen, echten, in festem Zustande nicht beständigen Salzen. Der Grad dieser Isomerisation hängt von der Natur der Verbb. ab und schwankt zwischen totaler u. kaum nachweisbarer Umlagerung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2201—8. 23/7. [7/7.].) Rassow.

Physiologische Chemie.

G. B. Frankforter, *Chemische Untersuchung von Astragalus caryocarpus.* (Vorläufige Mitteilung.) Unter den Astragalusarten giebt es einige, deren giftige Eigenschaften längst bekannt sind. Hierzu gehört nach Vf. auch die von ihm studierte Art Astragalus caryocarpus. Die unreife Frucht besitzt einen bitteren Geschmack, der wahrscheinlich durch ein Alkaloid hervorgerufen wird. Zu den besonderen Eigenschaften der reifen Frucht gehört der eigentümlich süfse Geschmack; dieser rührt von einem Kohlehydrat her, welches Vf. aus dem ausgepreſsten Safte mittels Natriumsulfit und basischem Bleiacetat in reinem Zustande zu isolieren versuchte. Die gewonnene wss. Lsg. zersetzte sich aber schon beim vorsichtigen Eindampfen auf dem Wasserbade. Nochmalige Wiederholung der Verss. mit gröſseren Mengen des Fruchtsaftes, wobei statt des Bleiessigs Thonerdehydrat verwendet wurde, führte zur Gewinnung eines grauen hygroskop. Pulvers, das FEHLING'sche Lsg. reduzierte, ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +38{,}5^\circ$ und F. 95—98° besafs. Die Analysen lassen auf das Vorhandensein einer Disaccharose schlieſsen, die Vf. „*Astragalose*" nennt. Das „Phenylhydrazon" derselben schm. bei 186—188°, u. seine Analyse zeigte es als das Hydrazon einer Hexose an. Der Zucker verändert sich sehr leicht in seinen Eigenschaften, z. B. seinem Drehungsvermögen. Vf. hat über die Ursachen dieser Veränderlichkeit keine Verss. angestellt.

Durch Chlf. lieſs sich aus dem Pflanzenextrakt eine bitter schmeckende, N-haltige Substanz isolieren, die die gewöhnlichen Alkaloidrkk. gab. Zum gleichen Ergebnis führte die Anwendung der Verff. von DRAGENDORFF u. OTTO. Eine Analyse lieſs sich mit dem gewonnenen Material nicht ausführen, da es hierfür nicht ausreichte, u. den Kryställchen des Alkaloids noch eine Spur von amorphen Verunreinigungen anhing, die sich nicht entfernen lieſs. (Amer. J. Pharm. **72**. 320—25. Juli. Minnesota.) PROSK.

Em. Bourquelot und **J. Laurent**, *Über die Natur der Reservekohlehydrate der Ignatiusbohne und der Brechnufs.* (S. 125.) Um festzustellen, welche Art von Anhydrid den aus dem Albumin der *Ignatiusbohne* und der *Brechnufs* durch Hydrolyse darstellbaren Zuckern zu Grunde liegt, hydrolysierte Vf. unter sonst gleichen Bedingungen einerseits das Albumin der Ignatiusbohne mit 1-, 2- und 3%ig. H_2SO_4, andererseits dasjenige der Brechnufs mit 1%ig. H_2SO_4, während 40, 80 u. 120 Min. Es ergab sich, daſs durch eine solche Änderung der Versuchsbedingungen das Verhältnis $\frac{\text{Mannose}}{\text{Galaktose}}$ derartig unregelmäſsig geändert wird, daſs sich diese Thatsache nur durch Annahme der Ggw. von mehreren *Galaktanen* und *Mannanen* erklären läſst — eine Annahme, die noch dadurch gestützt wird, daſs 1 Tl. der Albumine in W. l. ist und gleichfalls Mannose u. Galaktose liefert, und weiter, daſs zuletzt beim Hydrolysieren ein Prod. erhalten wird, das bei weiterer Hydrolyse nur noch Mannose liefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 276—79. [23/7.*].) RUFF.

Em. Bourquelot und **H. Hérissey**, *Über die Darstellung des Gentiopikrins (Enzianbitters) des Glucosides der frischen Enzianwurzel.* Vf. erhalten 250 g des Bitterstoffs aus 22 kg der Wurzel dadurch, daſs sie die frisch geschnittene Wurzel in sd. A. fallen lassen. Das Glucosid geht in den A. über u. kann aus einem Gemenge von A. und Chlf. durch Überschichten mit Ä. krystallisiert erhalten werden. So gereinigt zeigt die bereits 1862 von KROMEYER entdeckte Substanz $\alpha_D = -196^\circ$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 113—15. 9/7.) FROMM.

E. Hotter, *Gehalt von Pflanzennährstoffen in Äpfel und Birnen.* Vf. tritt für eine ausreichende Düngung der Ostbäume ein, da eine zweckmäſsige Zuführung von

Nährstoffen die Lebensdauer verlängert und schwache Bäume kräftigt. Durch eine Ernte von 100 kg Früchten werden dem Boden rund 70 g N, 35 g P_2O_5, 170 g K_2O und 14 g CaO entzogen, zu welchen Zahlen Vf. durch Analyse von 20 Äpfel- und Birnensorten gelangte. Im Mittel zeigten frische Äpfel einen Gehalt von 0,336% Asche und 0,076% N, in der Trockensubstanz 2,24%, bezw. 0,47%, frische Birnen 0,301% Asche und 0,069% N, in der Trockensubstanz 2,01%, bezw. 0,46%. Die Asche enthielt in Prozenten:

	SiO_2	SO_3	P_2O_5	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O
für Äpfel:	1,08	2,49	10,42	1,18	4,22	3,71	51,58
für Birnen:	1,55	5,02	11,92	0,98	4,73	4,29	52,88.

(Z. landw. Vers. Wes. Ost. **1900**. 583—85. 18/7. Graz.) MACH.

A. Emmerling, *Eiweifsbildung in der Pflanze.* III. Abhandlung. An der Hand der einschlägigen Litteratur giebt Vf. eine Zusammenfassung der wichtigsten neueren Forschungsergebnisse und Hypothesen über den Verlauf der Eiweifsbildung in der Pflanze. Unter Zugrundelegung der physiologischen Oxydation in der lebenden Zelle, welche wie bei den Vorgängen im tierischen Organismus die Grundlage für die heutigen Anschauungen über die Physiologie der Pflanze bildet, und mit Hilfe der E. SCHULZE'schen Hypothese, welche Vf. in mancher Hinsicht erweitert, ist eine befriedigende Erklärung der Eiweifsbildung in der höheren Pflanze sehr wohl möglich. Die bei der Keimung (durch Enzymwirkung) entstehenden Spaltungsprodd. des Eiweifses werden an den Neubildungszentren wieder in Eiweifs zurückverwandelt, und zwar geschieht dies unter dem Einfluſs der physiologischen Oxydation (Veratmung) der N-freien Reservestoffe, die durch ihren Zerfall in einfache Kohlenstoffverbb. (in statu nascendi) die für die Eiweifsbildung nötigen N-freien Komponenten u. Spannkräfte liefern. Bei mangelnden N-freien Reservestoffen werden die Eiweifsstoffe selbst veratmet. Dabei entsteht nach E. SCHULZE neben einfachen N-freien Verbb. Ammoniak (bezw. einfache N-Verbb.), aus dem dann erst durch Synthese Asparagin, bezw. Glutamin gebildet wird. Diese können nun infolge erneut eintretender, physiologischer Oxydation in Asparagin- und Glutaminsäure verwandelt werden, aus denen direkt oder indirekt Eiweifs gebildet werden kann, oder auch wieder als Ammoniakquelle dienen. Nach der weiteren Entwickelung und erfolgten Blattbildung werden durch Assimilation genügende Mengen N-freier Stoffe, physiologisches Verbrennungsmaterial, gebildet, während gleichzeitig nach der Erschöpfung der aus dem Samen stammenden N-haltigen Spaltungsprodd. die Aufnahme von Stickstoff aus dem Boden in Form von Nitraten oder Ammoniak beginnt. Durch Reduktion der Nitrate entsteht, wenn auch vorübergehend, Ammoniak, aus dem durch Einw. der durch Veratmung von Assimilationsprodd. entstehenden, nascierenden Kohlenstoffverbb. zunächst Vorstufen des Eiweifses (Amidosäuren) und schliefslich Eiweifs selbst gebildet werden. Dieser synthetische Vorgang ist nicht nur im Blatt, sondern auch in vielen anderen Zellen und Geweben möglich, wenn auch die Blätter als der Hauptherd der Synthese von Eiweifsvorstufen anzusehen sind. Die in den Blättern (auch nach dem Anwachsen) im Überschufs erzeugten Eiweifsvorstufen werden nach anderen Organen, besonders den Früchten, Knospen, Sprossen, geleitet, wo sie dann bis auf einen gewissen Rest in Eiweifs verwandelt werden.

Experimenteller Teil. Durch die vorliegenden Unterss. sollte die Abhängigkeit der synthetischen Funktion von den Entwickelungszuständen der Pflanze studiert und ein neuer Einblick in den Verlauf der B. von Eiweifs, Nichteiweifs und Amidosäure während der Vegetation gewonnen werden. Die Versuche wurden im Sommer 1880 mit Vicia faba ausgeführt. Von den in Zwischenräumen von 14 bis 20 Tagen geernteten Pflanzen wurden die einzelnen Pflanzenteile: Wurzeln, Kotyle-

donen (Samenreste), Stengel, Blätter, Stammknospen und jüngste Blätter, Blütenknospen, Blütenstiele, Blütenblätter, Pistille, Hülsen, Samen und Fruchtstiele, gesondert untersucht u. darin Trockensubstanz, Gesamt-N, N im Extrakt (mit 40% A.), der darin durch Ferriacetat u. Phosphorwolframsäure fällbare Anteil und der Amidosäure-N (berechnet aus dem nach Abscheidung des abspaltbaren Ammoniaks durch salpetrige Säure entwickelten N) vor u. nach der Reinigung des Extrakts bestimmt, jedoch die erste Bestimmung als die einwandsfreiere für die weiteren Berechnungen benutzt. Die Zu- und Abnahme der verschiedenen Stickstoffverbb. in den einzelnen Pflanzenteilen wird durch ausführliche Tabellen und graphische Darstellungen veranschaulicht. Durch die Ergebnisse dieser Unterss. wurde die oben erwähnte Hypothese der Eiweifsbildung, wenn auch nicht streng bewiesen, so doch weiter gestützt und von neuem die hauptsächlich in den Blättern erfolgende Synthese der Amidosäuren aus anorganischem N und den N-freien Assimilationsprodd. wahrscheinlich gemacht. Der Überschufs scheint in den Blütenblättern und Hülsen aufgespeichert zu werden, um dann schliefslich mit dem Reifen der Samen zur B. des Sameneiweifses verbraucht zu werden.

Vf. weist schliefslich auf die nicht als Amidosäuren vorhandenen, kurz mit „Basen" bezeichneten Verbindungsformen der Nichteiweifsstoffe hin, über deren Natur und physiologische Bedeutung aber bis jetzt nichts Sicheres bekannt ist. (Landw. Ver.-Stat. **54**. 215—81. 17/7. [1/9. 1899.] Kiel. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Arthur Schwantke, *Über Krystalle aus Taubenblut.* Die untersuchten Oxyhämoglobinkrystalle aus Taubenblut waren dunkelrot mit nur sehr schwachem Pleochroismus und gehörten zur sphenoidischen Hemiëdrie des tetragonalen Systems. Die Krystallformen werden abgebildet. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 486—91. 19/7. [16/5.] Marburg.) SIEGFRIED.

H. J. Hamburger, *Lipolytisches Ferment in der Ascitesflüssigkeit eines Menschen. Bemerkungen über die Fettresorption und über die angebliche lipolytische Funktion des Blutes.* Durch Schütteln von Lipanin mit Asciteafl. wird eine staubförmige Emulsion erhalten, die durch Zentrifugieren nicht zu trennen ist. Ebenso wie Ascitesflüssigkeit verhält sich Pferdeblutserum. Wird durch ein Gemenge einer solchen mit Asciteafl. erhaltenen Emulsion bei Ggw. roter Blutkörperchen Luft geleitet, so wird Fett aufgelöst. Dieses lipolytische Ferment, dessen Wirkung an die Ggw. von roten Blutkörperchen und Luftsauerstoff gebunden ist, findet sich in der Asciteafl., nicht im Blute. (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN] Physiol. Abt. **1900**. 544—53. 13/7. Utrecht.) SIEGFRIED.

Th. Suiffet, *Chemische Untersuchung der Schilddrüse vom Hammel.* Nach den verschiedenen Unterss. variiert der Jodgehalt der Hammelschilddrüsen. BAUMANN fand diesen bei deutschen Tieren zu 0,026—0,038%, ebensoviel CATILLON bei französischen Hammeln, wogegen LÉPINOIS 0,04—0,07% Jod ermittelte. Vf. weist nach, dafs die schon von BAUMANN geäufserte Ansicht, wonach der Jodgehalt von der Ernährung des Tieres abhängt, zutrifft. Die Schilddrüsen der Tiere, welche aus den der Meeresküste oder den salzhaltigen Seen benachbarten Orten stammten, enthielten stets eine gröfsere Menge Jod, als diejenigen solcher Hammel, welche weiter entfernt lebten. Bei letzteren wurden 0,0735—0,085% Jod, bei ersterer Gattung 0,121—0,140% festgestellt. Das Jod ist hier in organischer Verb. vorhanden.

A. GAUTIER hat in den Hammelschilddrüsen As nachgewiesen; nach Vf. unterliegt der Gehalt desselben bei Tieren verschiedener Herkunft keinen bemerkenswerten Schwankungen. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 50—53. 15/7.) PROSKAUER.

J. L. W. Thudichum, *Einige wissenschaftliche und ethische Fragen der biolo-*

gischen Chemie. 1. Das Verhalten des Bilirubins zu Jod. Vf. führt aus, daſs A. Jolles' Beweis für die Identität des *Biliverdins* mit dem Einwirkungsprod. von Jod auf *Bilirubin* (J. pr. Chem. [2] **59**. 308; C. **99**. I. 1167) nur auf spektroskopischen Verss. mit unreinen Materialien beruhe. Die Existenz des *Dibrombilirubins* hat Vf. durch Analyse vollkommen sichergestellt. — 2. Als „neues Produkt der Konjekturalchemie" bezeichnet Vf. den von Jolles in Spuren gefundenen neuen Gallenfarbstoff *Bilixanthin* und seine behauptete Identität mit *Uroxanthin;* letzteres ist der von Adler entdeckte, Indigo liefernde gelbe Harnfarbstoff, der von *Indikan* durchaus verschieden ist. — 3. Eigenschaften und Oxydation des Bilirubins. Vf. betont gegenüber W. Küster, daſs das *Bilirubin* nicht ein primärer Gallenfarbstoff ist, u. daſs Dimethylanilin nicht das geeignete Mittel zu seiner Krystallisation darstellt. Im Gegensatz zu Küster's mkr. Gebilden hat Vf. das Bilirubin schon früher in millimeterlangen Prismen gewonnen. Daſs Küster's Verss. zur Darst. von Biliverdin durch Oxydation von Bilirubin mit PbO_2 in alkal. Lsg. nicht gelingen konnten, geht aus früheren Unterss. des Vf.'s hervor. — 4. „Irrtümliche Berichte über biologisch-chemische Gegenstände in periodischen Zeitschriften der Chemie und Medizin" wirft Vf. verschiedenen, besonders englischen Journalen vor. (J. pr. Chem. [2] **61**. 568—75. 23/6.) Rassow.

John C. Hemmeter, *Über das Vorkommen von proteolytischen und amylolytischen Fermenten im Inhalt des menschlichen Kolons.* Antiseptisch dargestellte Fäcesextrakte verdauten Eiweiſs in alkal. Lsg. und verzuckerten Stärke. Die Wirksamkeit der Enzyme ist bei neutraler Rk. noch, wenn auch in geringerem Grade vorhanden, bei saurer Rk. nicht. Eine fettspaltende Wirkung besaſsen die Fäcesextrakte nicht. (Pflüger's Arch. **81**. 151—66. 21/7. Maryland.) Siegfried.

Walter Jones, *Über die Darstellung des Thymins.* Häringstestikel, die vorher zur Entfernung des Protamins mit S. extrahiert sind, werden mit 20%ig. Schwefelsäure 2 Stunden auf 150° erhitzt, wodurch das Adenin zerstört wird, während das Thymin unverändert bleibt. Das mit dem gleichen Volum W. verd. Reaktionsprod. wird filtriert, mit gepulvertem Baryt bis zur schwachalkal. Rk. versetzt und filtriert. Aus dem Filtrate wird durch eine fraktionierte Silberfällung, bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen wird, ein Silbernd. gefällt, aus dem durch Zers. mit Schwefelwasserstoff das Thymin erhalten wird, das aus h. W. mit Tierkohle umkrystallisiert wird. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 461—66. 19/7. [27/4.] Marburg. Physiol. Institut.) Siegfried.

Max Oker-Blom, *Tierische Säfte und Gewebe in physikalisch-chemischer Beziehung. III. Mitteilung.* (Vgl. Pflüger's Arch. **79**. 111; C. **1900**. I. 481 und Pflüger's Arch. **79**. 528; C. **1900**. I. 824.) Mit Hilfe der Bestimmung der Leitfähigkeit findet Vf., daſs KCl, $^1/_2K_2SO_4$, $^1/_2MgSO_4$, NH_4Cl und $(NH_4)_2SO_4$, als 0,1 n. Serumlsgg. in Mengen von 0,01—0,1 g Mol. Salz auf 1 l Blut dem Rinderblute zugesetzt mehr oder weniger in die Blutkörperchen eindringen. Während die beiden Kaliumsalze und das Magnesiumsulfat nur in geringem Grade in die Blutkörperchen eintreten, thun dies das Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfat in starkem Maſse. Werden diese Salze in wss. Lsg. mit dem Blute vermischt, so dringen Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfat als 0,2 n., d. h. als dem Blute hypertonische Wasserlsgg. zugesetzt, in die Blutkörperchen ein, und zwar die beiden Ammoniumsalze in viel höherem Grade als die Kaliumsalze. Werden sie als 0,1, resp. 0,5 n., also dem Blutserum hypotonische Wasserlsgg., dem Blute zugesetzt, so dringen nur die Ammoniumsalze in die Körperchen ein.

Die Chloride und Sulfate des Kaliums u. Ammoniums verhalten sich in so fern verschieden, als die Sulfate, in kleinen Mengen dem Blute zugefügt, stark in die

Blutkörperchen eindringen, bei Zusatz von mehr Lag. des betreffenden Salzes jedoch nicht mehr in dem Grade eindringen, während die Chloride gleichmäfsig ihrer zugefügten Menge entsprechend eindringen. Die Änderung der Leitfähigkeit tritt sehr bald nach erfolgter Mischung ein und wird nach 2—3 Minuten konstant. — Versa. mit Harnstoff und Mannit ergaben, dafs für die Beurteilung des Eindringens von Nichtleitern in die Blutkörperchen die Leitfähigkeitsmethode nicht geeignet ist. (PFLÜGER's Arch. **81**. 167—221. 21/7. Willmanstrand. [Finnland.].) SIEGFRIED.

Ludwig Hofbauer, *Kann Fett unverseift resorbiert werden. Eine Versuchsreihe zur Beantwortung dieser Frage.* Vf. verfütterte Hunden Fett, das mit Alcannarot, bezw. Lackrot A gefärbt war. Wurde das Fett ungespalten als solches resorbiert, so mufste sich in den resorbierten Fettkügelchen der Farbstoff vorfinden. Trat jedoch im Darme eine vollständige Spaltung des Fettes vor der Resorption ein, so mufste der Farbstoff ausfallen; das resorbierte Fett mufste ungefärbt erscheinen. In Impfpräparaten erschienen die Darmzotten von reichlichen, intensiv rotbraun gefärbten Fetttröpfchen durchsetzt. Das Fett ist also ungespalten resorbiert worden.

Dafs auch vom Menschen Fett als solches resorbiert wird, ergab die Beobachtung, dafs in einem Falle von Chylurie, als mit Sudan III rot gefärbtes Fett gereicht wurde, der sonst milchweifs gefärbte Harn rosafarben und sein Ätherextrakt intensiv rot gefärbt war. (PFLÜGER's Arch. **81**. 263—66. 21/7. Wien. Physiol. Inst. d. Univ.) SIEGFRIED.

A. Münch, *Über das Verhalten einiger künstlicher Hexosen im Tierkörper.* Es sollte geprüft werden, ob die Formose, Methose und das Methylglykosid ebenso wie die natürlichen Kohlehydrate im Organismus verbrennen u. Glykogen bilden. Nach Injektion von Formoselösungen in die Vena jugularis bei Kaninchen trat der gröfste Teil der Formose unverändert im Harn auf, während nach Injektion in die Vena mesenterica der Harn mehr Glucose als der eingeführten Formose entsprach, enthielt. Es unterscheidet sich also die Formose bezüglich ihres Verhaltens im Tierkörper von der Glucose, welche nach Injektion in eine periphere Vena unverändert im Harn ausgeschieden wird, während sie nach Injektion in die vena mesenterica von der Leber als Glykogen zurückgehalten wird. Wurde beim Hunde Formose in die Vena mesenterica injiziert, so wurde sie nicht als Glucose, sondern als unveränderte Formose im Harne ausgeschieden. Der Organismus des Hundes verhält sich also gegen Formose anders als der der Kaninchen. Bei hungernden Kaninchen erschien ebenfalls unveränderte Formose nach Injektion in die Vena mesenterica im Harn wieder. Aus der Formose kann im Organismus Glykogen entstehen u. somit indirekt Traubenzucker. Die Verdauungssäfte verändern die Formose nicht.

Ähnlich wie Formose verhielt sich Methose u. β-Methylglykosid. Letzteres verbrennt nicht nur schneller im Organismus als Formose und Methose, sondern auch als Glucose. Die Methose wird leichter als Formose oxydiert. (Zschr. physiol. Ch. **29**. 493—516. 19/7. [19/5.] Petersburg. Lab. v. NENCKI.) SIEGFRIED.

Max Verworn, *Zur Kenntnis der physiologischen Wirkungen des Strychnins.* Die meisten Unterss. über die physiologische Wirkung des Strychnins beziehen sich auf die erregenden Wirkungen desselben, den Strychnintetanus, während die lähmenden Eigenschaften des Strychnins wenig studiert worden sind. Die lähmende Wirkung des Strychnins in gröfseren Dosen beruht nicht auf der Lähmung der Muskelsubstanz selbst, sondern der motorischen Nervenendapparate der Muskeln. Bei stärkerer Vergiftung mit Strychnin entsteht eine Lähmung des Zentralnervensystems bei gesteigerter Reflexerregbarkeit des Rückenmarkes. Die Lähmung des Zentralnervensystems wird nicht direkt durch die Strychninwirkung hervorgerufen, sondern durch die infolge der Herzlähmung entstandene Asphyxie. (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1900**. 385—414. 13/7. Jena. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

E. Ramm und **C. Momsen**, *Nichtzucker in der Melasse.* Die Wirksamkeit des Nichtzuckers in der Melasse bei der Verfütterung an Milchkühe wurde bereits durch frühere Verss. erkannt, bei denen vergleichsweise Rohzucker und Melasse gereicht worden waren. Durch die vorliegenden Untersuchungen wurden diese Resultate auch in positiver Weise bestätigt. Vff. verfütterten an fünf Milchkühe in vier Perioden neben einem reichlichen Grundfutter: 1. Restmelasse (mit rund 41% Zucker), — 2. die entsprechende Zuckermenge in Form von Rohzucker, — 3. Rohzucker in gleicher Menge u. Melasseschlempe, dem zuckerfreien Endprod. der Melasseentzuckerung, u. — 4. wieder die in Periode 1. gereichte Restmelasse. Die Melasseschlempe diente zum Ersatz der in der Restmelasse enthaltenen Aschen-, N-haltigen u. nicht zuckerartigen Bestandteile. Durch Gleichsetzung der Resultate der ersten u. letzten Periode, bei denen völlig gleiche Rationen gereicht worden waren, wurde der Einfluſs der fallenden Laktation rechnerisch ausgeschieden.

Die Rohzuckerperiode führte einen deutlichen Rückgang des prozentischen Fettgehaltes der Milch herbei, der in der dritten Periode bei allen Versuchstieren eine bedeutende Zunahme erfährt. Es wurde ein Mehrbetrag von 71 g Butterfett pro Tag und 1000 kg Lebendgewicht konstatiert. In der dritten Periode finden sich auch die höchsten Werte für D. der Milch. Die Milchmenge hält sich bis zur dritten Periode ziemlich konstant, geht aber in der vierten Periode zurück.

Die günstige Wirkung der Beifütterung von Melasseschlempe führt danach zu dem Schluſs, daſs nicht der Zucker, sondern die übrigen Bestandteile der Melasse einen vorteilhaften Einfluſs auf den Fettgehalt der Milch ausüben. (Milch-Ztg. **1900**. 433—36. 17/7. Poppelsdorf.) MACH.

Gärungschemie und Bakteriologie.

W. Windisch und **B. Schellhorn**, *Über das eiweiſsspaltende Enzym der gekeimten Gerste.* Die in der Litteratur vorhandenen widersprechenden Angaben über das Vorkommen einer Peptonbildung beim Keimprozeſs und über thatsächlich eingetretene Lag. von Fibrinflocken durch ein Malzenzym, sowie andere Erwägungen veranlaſsten die Vff., die obige Frage zu prüfen. Sie gingen von der Ansicht aus, daſs es gar keine Bedeutung habe, ob man bei Verdauungsverss. mit pflanzlichem Eiweiſs die rote Biuretrk. erhält oder nicht, und daſs es durchaus nicht erforderlich sei, daſs die Pflanze zu ihrem Aufbau dieselben Eiweiſskörper herstelle u. verwende, wie der tierische Organismus. Die Zwischenprodd. des Eiweiſsabbaues, wie er sich in der Pflanze vollzieht, sind wahrscheinlich nicht identisch mit den im tierischen Organismus gebildeten Eiweiſskörpern (vergl. GRIESSMEYER, Z. f. ges. Brauw. **1877**. 121). Vff. suchten nun die Ggw. eines proteolytischen Enzyms festzustellen, indem sie zunächst auf den Nachweis von gebildeten Peptonen verzichteten und das Verf. von FERMI (Arch. Hyg. **10**. 1; **12**. 240; **14**. 1; Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. II. 5. 24. 63. 91. 125. 145; C. **90**. I. 537; **91**. II. 87; **93**. I. 218; **99**. I. 501. 702. 796. 853. 940) benutzten mit der Abänderung, daſs sie der unter Thymolzusatz hergestellten Gelatine wenige Grade über dem E. die zu prüfende Substanz zusetzten, gut durchschüttelten u. im Thermostaten digerierten; in verschiedenen Zeitabständen wurden dann die Proben durch Abkühlung geprüft, ob die Gelatine das Erstarrungsvermögen verloren oder sich erhalten hatte. Nach diesem Verf. wurde im Malz ein proteolytisches Enzym vorgefunden; man erhielt sowohl durch Extraktion mit dest. W., wie mit verd. Essigsäure einen auf Gelatine wirksamen Auszug. Die günstigeren Resultate, welche man durch Extraktion mit verd. Essigsäure erhält, könnten darauf schlieſsen lassen, daſs das Enzym z. Tl. noch als Zymogen im Malz enthalten sei. Vff. glauben aber, daſs die S. eine die Enzymwirkung fördernde Eigenschaft hat, da

man denselben Effekt erhält, wenn man die S. erst nach der Extraktion dem Malzauszuge oder einer wss. Lsg. des isolierten Enzyms zusetzt. Sehr bemerkenswert ist es, daſs die Verflüssigung der Gelatine in alkal. Lsg. noch schneller erfolgt, als in schwach saurer, eine Thatsache, die auf die tryptische Natur des Enzyms hinweist. Das Enzym ist normaler Weise in der Gerste nur in geringen Spuren vorhanden u. meist durch Gelatineverflüssigung darin nicht nachzuweisen, doch kann es, besonders in schlecht geernteten oder eiweiſsreichen Gersten, schon in beträchtlicher Menge vorkommen. Während des Weichprozesses findet keine wesentliche Vermehrung des Enzyms statt, diese tritt aber sofort ein bei Beginn des Keimung, um dann im weiteren Verlauf derselben bis zum bereits grünenden Gerstenpflänzchen in stetem Anwachsen zu bleiben. — Eine Abdarrtemperatur des Malzes von 65° C. hatte einen, wenn auch geringen, schädigenden Einfluſs auf das Enzym.

Ein weiterer Beweis für die Existenz eines proteolytischen Enzyms in der gekeimten Gerste wurde erhalten, als Vff. Malzauszüge der Selbstverdauung überlieſsen und die bei der Verdauung mit den Eiweiſskörpern vorgegangenen Veränderungen studierten. Im kalten Auszuge von Malz befanden sich Albumine und Albumosen in ungefähr gleicher Menge und wurden in fast gleicher Weise durch die Selbstverdauung abgebaut. Die Abbauprodd., besonders wenn man das Enzym bei niedriger Temperatur wirken läſst, sind sehr weitgehende; denn der ursprünglich vorhandene Bestand an Körpern aus der Klasse der sog. Peptone hatte sich bei der Digestion bei 12° sogar um 10% vermindert, eine wesentliche Zunahme derselben trat erst bei Temperaturen von 37—50° ein. Aber auch hier entsprach die Zunahme dieser Körper bei weitem nicht der Abnahme der Albumine und Albumosen. Dieselben sind also zu niedrigeren Spaltungsprodd. abgebaut. Die tryptische Natur des Enzyms tritt demnach auch hier wieder deutlich hervor.

Vff. teilen nun die Verss. mit, welche sie angestellt hatten, um die im Malzauszuge enthaltenen Albumine vollständig zu verdauen. Die Verdauung geschah in schwach alkal. und in schwach saurer Lsg. (Essigsäure); in letzterem Falle betrug der Verlust an Albuminen 42,1%, in ersterem nur 17%, wogegen Malzauszüge ohne Zusatz digeriert eine Abnahme an Albuminen von ca. 25% gezeigt hatten. Der Sodazusatz hatte also bei der Verdauung der Malzeiweiſsstoffe nicht den günstigen Einfluſs, wie bei der Verflüssigung der Gelatine. — Ferner wurden für den genannten Zweck Zusätze von Salzen oder SS. (saurem Kaliumphosphat, $CaCO_3$, $CaSO_4$, Kaliumoxalat, Essigsäure, Milchsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure) versucht. Geringe Säurezusätze zeigten zwar einen die Enzymthätigkeit unterstützenden Einfluſs, es gelang aber niemals eine vollständige, Verdauung der Eiweiſskörper zu erzielen; die Salze standen in ihrem Einfluſs den SS. nach. Vff. suchten daher, die vollständige Selbstverdauung dadurch zu erreichen, daſs sie gleichzeitig die gebildeten Stoffwechselprodd. durch Dialyse zu beseitigen trachteten. In der That ergab sich bei gleichzeitiger Dialyse eine stärkere Abnahme der Albumine, als bei Verwendung von S. allein. Die Vermutung, daſs den angehäuften Stoffwechselprodd. eine regulatorische Einw. auf die Thätigkeit des Enzyms zuzuschreiben sei, findet durch das Resultat, das unter Zuhilfenahme der Dialyse erzielt wurde, ihre Bestätigung. (Fortsetzung folgt.) (Wchschr. Brauerei **17**. 334—36. 409—13. 15/6. u. 29/6.) PROSKAUER.

W. Windisch und **B. Schellhorn**, *Über das eiweiſsspaltende Enzym der gekeimten Gerste.* (Forts. von vorstehendem Referat.) Die weiteren Versuche galten der Feststellung der Bedingungen, unter welchen das Enzym Pepton bildet. Dies glaubten die Vff. durch weitgehende Isolierung des Enzyms erreichen zu können, wozu sie sich der Extraktion mit Glycerin unter Vorbehandlung mit Essigsäure und Fällen mit A. bedienten. Die mit einem so erhaltenen Enzym angestellten Verss. zeigten, daſs die proteolytische Wirkung mit steigender Menge an Enzym stärker

wurde; andererseits büßte letzteres durch die lange Behandlung mit Alkoholäther sehr an Löslichkeit ein. Die verflüssigte Gelatine gab in allen Fällen eine schöne Biuretrk. — Das Enzym vermag auch koaguliertes Malzeiweiß zu l.; die Biuretrk. versagte hierbei völlig. Eine Fähigkeit, größere Quantitäten gekochtes Hühnereiweiß zu l., hatte das Enzym auch bei Ggw. von Milch-, Essig- und Ameisensäure nicht bewiesen, obwohl die Lsg. deutliche Biuretrk. lieferte. Die Resultate dieser u. noch weiterer Verss. fassen Vff. in folgende Sätze zusammen: 1. Das Malzenzym ist nicht im stande, unter den Bedingungen, bei denen bekannte tierische Enzyme Eiweiß auflösen, im unl. Zustande vorhandenes Eiweiß zu l. — 2. Das Malzenzym giebt die Biuretrk. nur, wenn es sich in Kontakt mit Eiweißkörpern oder eiweißartigen Substanzen animalischer Herkunft befindet. — 3. Die zerspaltende Kraft des Enzyms ist nur durch seine Einw. auf in gel. Zustande vorhandene Eiweißsubstanzen zu erkennen. (Schluß folgt.) (Wchschr. Brauerei **17**. 437—39. 13/7.) PROSKAUER.

W. Windisch und **B. Schellhorn**, *Über das eiweißspaltende Enzym der gekeimten Gerste.* (Schluß von vorst. Ref..) Die Unfähigkeit des gefundenen Enzyms, ungel. Eiweiß in gel. überzuführen, veranlaßte die Vff., andere bekannte tierische u. pflanzliche Enzyme darauf hin zu unters., ob es Bedingungen giebt, unter denen dieselben sich ähnlich oder gleich dem Malzenzym verhalten. In der That waren Pepsin, Trypsin, Papayotin und Bromelin unter gewissen Bedingungen nicht fähig, Malzeiweiß zu l., ja die beiden pflanzlichen Enzyme, Papayotin und Bromelin vermochten überhaupt nicht koaguliertes Malzeiweiß in Lsg. zu bringen. Koaguliertes Gerstenеiweiß zeigte das gleiche Verhalten wie Malzeiweiß.

Während des Weichprozesses findet keine wesentliche Vermehrung des Enzyms statt; diese tritt aber sofort ein bei Beginn der Keimung, um dann im weiteren Verlauf derselben bis zum bereits grünenden Gerstenpflänzchen in stetem Anwachsen zu bleiben. Der Eintritt der Enzymwirkung läßt sich bei eiweißreichen Gersten eher nachweisen, als bei eiweißarmen; man kann daher event. aus dem Verhalten der keimenden Gerste gegen Gelatine Schlüsse auf die Qualität der Gersten ziehen. Bei der Verdauung von Gerstеneiweiß mit Papain oder Bromelin wird kein Pepton gebildet; es ist daher allgemein anzunehmen, daß Gerstеneiweiß bei dem Abbau durch pflanzliche Enzyme kein Pepton liefert. Proteolytische Enzyme lassen sich in einer Reihe von gekeimten Samen nachweisen, und es ist daher wahrscheinlich, daß sich solche stets bei der Keimung bilden.

Das unters. Enzym wirkt auf durch den Keimprozeß gel. Eiweiß je nach Temperatur und Säuregehalt der Lsg. in verschiedener Weise ein: bei niederer Temperatur ist der Abbau weitgehend, aber langsam, bei höherer Temp. schnell, aber nicht weitgehend. Zusatz von organ. SS. (Milchsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, 0,2 bis 0,4%) wirkt fördernd auf die Menge des abgebauten Eiweißes.

Vff. werden weitere Unterss. darüber anstellen, ob überhaupt, wie weit und in welcher Weise event. der Thätigkeit des Enzyms auf der Tenne, der Darre oder beim Maischprozeß Rechnung zu tragen sei, woraus sich dann gewisse Schlüsse für die Praxis ergeben müssen; sie neigen jetzt schon der Ansicht zu, daß den Einfluß des Enzyms beim Maischprozeß nicht die Bedeutung zuzumessen sei, wie auf der Tenne und Darre. (Wchschr. Brauerei **17**. 449—52. 20/7. Berlin. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei.) PROSKAUER.

Stanislaus Epstein, *Untersuchungen über Milchsäuregärung und ihre praktische Verwertung.* Durch die Verss., die mit reingezüchteten Milchsäurebakterien angestellt wurden, ergab sich, daß die Milchsäuregärungsorganismen thatsächlich die Käsereifung bestimmen, eine richtige Reifung einleiten und zu Ende führen können; die Arten der Milchsäureerreger sind entscheidend für die Form, in der die Reifung ein-

tritt, und zwar wirken sie teils chemisch, indem sie durch B. von Enzymen die Intensität der Reifung bestimmen, teils indem sie weiter den Geruch veranlassen. Da dieselben Milchsäureorganismen den Charakter der Butter in bestimmter Weise beeinflussen, und da sie auch auf den Charakter der Käse einen bestimmenden Einfluß ausüben, so ist die Forderung HÜPPE's berechtigt, daß man in den Molkereien bei der Wahl von Reinkulturen nicht nur auf den Charakter der Säurewecker für die Butter, sondern auch auf die besondere Art der Käse zu achten hat, die bereitet werden sollen.

Die verschiedenen Arten der Milchsäureerreger lieferten unter ganz gleichen Bedingungen verschiedene Mengen Milchsäure, und zwar, mit Ausnahme einer Art, die Linksmilchsäure, u. einer 2., die Rechtsmilchsäure erzeugte, die inaktive Modifikation. (Arch. Hyg. **37**. 329—59. Prag. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Chr. Barthel, *Einige Versuche über Bildung von Essigsäure in Milch durch Milchsäurebakterien.* Bei der Milchsäuregärung treten neben dem Hauptprod., der Milchsäure, noch andere Prodd. auf, namentlich Essigsäure. Die Angaben über die unter verschiedenen Umständen gebildete Menge der letzteren S. in Milch sind sehr spärlich, weshalb Vf. diese Lücke auszufüllen suchte. Das hierfür angewandte, aus spontan geronnener Milch isolierte Milchsäurebakterium stimmte in morphologischer und biologischer Hinsicht mit LEICHMANN's Bakterium lactis acidi (Milch-Ztg. **23**. Nr. 23; C. **94**. II. 703; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **5**. 344; C. **99**. II. 134) überein.

Die Menge der gebildeten Essigsäure steigt zwar in dem Maße, in dem die Temperatur der Milch heruntergebracht wird, jedoch sind die Differenzen nur gering; die wenigste Essigsäure wird mitunter gerade unter den Bedingungen erzeugt, unter denen die Milchsäurebakterien am besten gedeihen. So z. B. ziehen sie die Abwesenheit von Luft einer starken Luftzufuhr vor; die Menge Essigsäure, die sich aber bei starker Luftzufuhr bildet, verhält sich, gegenüber der bei Abwesenheit von Luft gebildeten, wie 3:2. Beim Temperaturoptimum für das Gedeihen der Milchsäurebakterien (30° C.) wurde dagegen weniger Essigsäure erzeugt, als bei den niedrigeren, weniger für das Wachstum günstigeren Temperaturen. Vf. sieht daher die Essigsäure als ein gewissermaßen pathologisches Prod. des Zellenlebens der Milchsäurebakterien an, ähnlich wie bei der Alkoholhefe, weil die Menge dieser Prodd. dann vermehrt wird, wenn die Bakterien unter für sie ungünstigen Bedingungen leben. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6**. 417—20. 12/7. [26/3.] Milchw.-bakt. Lab. Akt.-Ges. Alfa-Laval Separator zu Hamra. Schweden.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Nabl, *Natürliche Färbungen der Mineralien.* In Fortsetzung seiner eigenen Arbeiten (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **108**. II; C. **99**. II. 783) u. der von WÖHLER und v. KRAATZ-KOSCHLAU (TSCHERMAK's Mitt. **18**; C. **99**. I. 893) verfeinerte Vf. die Methode, den Farbstoff des Amethysts und Citrins zu bestimmen, als welchen er bereits Rhodaneisen festgestellt hat. Durch vier Analysen wurde die frühere Angabe weiter erhärtet, neu ist die Stickstoffbestimmung im Amethyst. Der fein gepulverte Amethyst wurde zu diesem Zweck bei 180° im Paraffinbade im Kohlensäurestrom (durch Glühen von Natriumdicarbonat erzeugt) erhitzt und die ausgetriebene Luft über Kalilauge aufgefangen und gemessen. Das Ergebnis waren 0,025% N. Dieser Befund wird für so weit richtig erachtet, als er „eben bei so kleinen Mengen N richtig sein kann". Vf. zweifelt nicht, daß im Amethyst und Citrin noch andere stickstoffhaltige Verbb. vorhanden sind, und glaubt, daß der physikalische Weg, wie

ihn Vogel einschlug, für deren Ermittelung der geeignetste ist. Thatsächlich ergab der Citrin ein sehr deutliches Eisenoxydspektrum. (Tschermak's Mitt. **19**. 273—76.) Hazard.

F. Becke, *Optische Orientierung des Albits von Amelia, Virginia.* Viola kam (Z. Krystall. **32**. 305; C. **1900**. I. 919) zu einem Resultat, welches der allgemeinen Meinung, dafs jedem Glied der Plagioklasreihe eine bestimmte, von dem Mengenverhältnis der Albit- und Anorthitsubstanz abhängige Orientierung zukommt, widerspricht. Infolgedessen untersuchte Vf. den von Viola als abweichendst bestimmten Albit von Amelia sowohl nach Viola's wie nach anderen Methoden näher u. fand, dafs nach letzteren dem Albit wohl jene bestimmte Orientierung zukommt, während Viola's Methode die Orientierung öfters mit bedeutenden Fehlern gab. Somit dürfte Viola von der Methode, mittels einer einzigen angeschliffenen Fläche die Orientierung eines Krystalls mit allen Brechungsexponenten zu ermitteln, allzuviel erwartet haben, zum mindesten sind dabei die Resultate durch Bestimmung der Auslöschungsschiefen nachzuprüfen. (Tschermak's Mitt. **19**. 321—34.) Hazard.

F. Berwerth, *Grofser Diamantkrystall aus dem Kapland.* Der 82,5 W. Karat wiegende, 2,4—2,8 cm messende Krystall dürfte der gröfste sein, den eine Schausammlung birgt. An die Oktaëderecken u. -kanten legen sich die streifig wulstigen Flächenpaare eines 48-Flächners an, wodurch der Krystall das gewöhnliche gerundete und geflossene Aussehen erhält. In der Zone der Triakisoktaëder u. Ikositetraëder finden sich zahlreiche, drei- oder sechsseitige, treppenartige Vertiefungen, die den Ätzfiguren entsprechen und vollständig den an natürlichen Magnetitkrystallen von Traversella beobachteten gleichen, so dafs die Annahme tetraëdrischer Hemiëdrie unhaltbar sein, vielmehr entschiedene Holoëdrie herrschen dürfte. Hiergegen sprechen auch nicht rauhe, glanzlose Stellen auf zwei Oktaëderflächen, da die anderen für etwaigen tetraëdrischen Aufbau beanspruchten Flächen sonst glatt u. von Rauheiten frei sind. Ein eingelagertes, dunkles, dreiseitiges Blättchen, dessen eine Randseite durch fühlerartige Fäden ausgefranst ist, sieht mehr einem organischen, als einem anorganischen Körper ähnlich. (Tschermak's Mitt. **19**. 340—41. Wien.) Hazard.

J. M. Polak, *Über Kalkspatkrystalle aus der Umgebung von Prag.* In den alten Schiefern u. Kalken der Umgebung von Prag treten nicht selten Calcitkrystalle doppelter B. auf, und zwar findet sich bei der älteren Generation typisch das Skalenoëder R3 und das Rhomboëder —2R, während bei der jüngeren diese beiden Formen in den Hintergrund treten und durch steile u. flache Rhomboëder, $-\frac{1}{2}$R, 2R, sowie vom Prisma ∞R ersetzt werden. Bis jetzt ist es nicht möglich gewesen, für die gesetzmäfsige Aufeinanderfolge der Formen der primären und sekundären B. eine Erklärung zu geben; um so notwendiger ist es, derartige Fälle sorgsam zu sammeln. Die in bezug auf andere Vorkommnisse gegebenen Erklärungsversuche lassen auf das Prager Vorkommen keinen befriedigenden Schlufs ziehen. Da aber an sämtlichen so weit voneinander gelegenen Fundorten die Veränderung u. Fortwachsung der Formen in demselben Sinne erfolgte, so ist an die Wirksamkeit allgemeiner Ursachen zu denken, die man nur in geologischen Veränderungen suchen kann. (Tschermak's Mitt. **19**. 277—90. Prag.) Hazard.

F. E. Wright, *Der Alkalisyenit von Beverley, Massachusetts.* Die holokrystallinen, grob- bis feinkörnigen, graugrünen bis hellgrauen untersuchten Gesteine mit hypidiomorph körniger Struktur u. einer Neigung zur fluidalen Anordnung der Gemengteile bestehen zum gröfsten Teil aus einem Alkalifeldspat und einem Alkaliamphibol. Nebengemengteile sind: dunkelbrauner, Li-haltiger Lepidomelan, Olivin, Diopsid und Quarz; Übergemengteile: Zirkon, Apatit, Eisenerze, Orthit und Titanit. Feldspäte sind dreierlei vorhanden: ein Mikroperthit als herrschender mit D. 2,585 bildet lange

Tafeln nach (010), daneben ist Mikroklin mit Gitterstruktur ziemlich verbreitet und enthält kleine, runde Körner von stark verzwillingtem Albit. Der wichtigste Gemengteil ist der dunkel grünschwarze, stark glänzende Amphibol von grün- bis blaugrauem Strich, vollkommener Spaltbarkeit nach (110) und ziemlich starker Doppelbrechung. Er hatte bei D. 3,44 die Zus. 1., woraus sich die empirische Formel $6H_2O \cdot 4(Na, K)_2O \cdot 16(Fe, Ca)O \cdot 5(Fe, Al)_2O_3 \cdot 20SiO_2$ ergiebt. Bemerkenswert ist der niedrige Gehalt an SiO_2 und der hohe von TiO_2, FeO und besonders H_2O, welches als Konstitutionswasser gebunden ist. Dieser Amphibol zeigt sowohl chemisch wie optisch Beziehungen zum Barkevikit, zum Hastingsit und zum Arfvedsonit. — Was das ganze Gestein anlangt, so besafs es bei D. 2,732 die Zus. 2. Die Alkalien erscheinen nicht nur im Kerne $NaAlSi_2$, sondern auch in $NaFeSi_2$; es war also nicht genug Al vorhanden, um die Alkalien vollständig aufzubrauchen, so dafs Fe an seine Stelle treten mufste. Dies kommt bei den granitodioritischen u. gabbroperidotitischen Gesteinen nicht vor u. bestätigt daher die foyaitisch-essexitische Natur des Gesteins. Es erklärt auch die B. des Alkaliamphibols, der sich aus den Kernen $(Na, K) \cdot FeSi_2$, $NaAlSi_2$ und RSi aufbaut. Der Charakter der Analyse ist der eines Umptekits; ungewöhnlich ist hierin nur vielleicht der hohe Gehalt an FeO u. das Vorherrschen des K über Na. Die sauren Glieder der Gesteinsreihe von Beverley sind also zum Teil Alkalisyenite vom normalen Umptekittypus. Durch Eintreten der dunklen Gemengteile, besonders von Diopsid und Olivin, weisen sie hinüber in die basischeren Glieder der Alkalireihe.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO
1.	35,42	1,34	8,89	9,73	24,48	1,17
2.	62,99	0,16	14,25	2,78	5,15	0,18

	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	0,17	6,93	5,13	3,23	3,15	99,64
2.	1,30	2,72	4,86	6,35	0,18[1])	100,92.

[1]) Glühverlust.

(Tschermak's Mitt. **19**. 308—20. Heidelberg.) Hazard.

A. Pelikan, *Über die chemische Zusammensetzung des Pyroxens aus dem krystallinischen Kalke von Mährisch-Altstadt.* Ein Analyse des von Pelikan (Tschermak's Mitt. **19**. 106; C. **1900**. I. 310) beschriebenen Pyroxens, welche v. Zeynek durchführte, ergab die unter 1. angegebenen Resultate. Nach Abzug des C und W. und Umrechnung auf 100 erhält man die Werte unter 2. Die Alkalientrennung war unmöglich, darum wurde die Rechnung nach der wahrscheinlichsten Annahme, dafs hauptsächlich Na vorhanden sei, durchgeführt. Nach alledem ist der Pyroxen ein fast reiner (Ca, Mg)-Diopsid, nicht, wie l. c. irrtümlich angegeben, ein thonerdereicher Leukaugit.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	H_2O	C	Summe
1.	51,76	1,65	0,35	0,69	25,78	18,35	0,86	0,51	0,52	100,47
2.	52,00	1,70	0,35	0,71	25,92	18,45	0,87	—	—	100,00.

(Tschermak's Mitt. **19**. 338—39. Prag.) Hazard.

A. de Gennes und **A. Bonard**, *Vulkanische Gesteine des Somalischutzgebietes.* Teilweise von Basalten überlagerte Rhyolithe lagern auf augenscheinlich triadischen Schichten, indes sich über das Ganze eine fast ununterbrochene Decke von Laterit ausbreitet. Der *Basalt* besteht nach der unter 1. angegebenen Analyse von Pisani (Mittel aus zwei Analysen) aus etwa 25% Anorthit, 25 Albit, 5 Orthoklas, 25 Augit, 8 Olivin und 12 Erzen. — Der *Rhyolith* setzt sich nach dem Mittel zweier Ana-

lysen (2.) von PISANI zusammen aus 40 Quarz, 25 Orthoklas, 19 Albit, 4 Anorthit, 2 Arfvedsonit, 5 Limonit.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühverlust	Summe
1.	49,47	18,70	15,05	8,90	5,34	0,79	2,87	0,81	101,93
2.	74,85	11,30	4,78	1,01	1,53	4,25	2,34	1,29	101,35.

(C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 196—98.) HAZARD.

Analytische Chemie.

G. W. Chlopin, *Zwei Apparate zur Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen vermittelst der Titriermethode.* Vf. hat früher (Arch. Hyg. **34**. 71; C. **99**. I. 372) darauf hingewiesen, daſs er zu der von ihm empfohlenen Methode der Sauerstoffbestimmung Apparate konstruiert habe, durch welche die bisherigen Fehler des Verf. beseitigt werden könnten. In der vorliegenden Abhandlung werden diese Apparate beschrieben. Der erste App. besteht aus einer Glasflasche von 150—180 ccm Inhalt mit zwei Öffnungen; die eine derselben besitzt eine eingeschliffene, bis zum Boden hineinragende Röhre, die mit Glashahnen versehen ist; die zweite setzt sich fort in eine Röhre, die einen Krahn besitzt. Das erste Rohr trägt eine Bürette. — Der zweite App. unterscheidet sich von dem ersten nur dadurch, daſs die Flasche in der Mitte ihres Deckels eine dritte Öffnung für ein Thermometer besitzt.

Die Apparate werden kalibriert u. mit je 15 ccm einer Lsg. von 40 g $MnCl_2 + 4H_2O$ in 60 ccm W. oder von 33,34 g des wasserfreien Salzes in 66,66 ccm W. beschickt. Das zu untersuchende Gasgemisch wird durch die langen Röhren in die Apparate geleitet. Nach einiger Zeit wird die Temperatur des zu untersuchenden Gasgemenges bestimmt, indem man entweder die Temperatur des W., das zur Aufnahme des App. dient, feststellt, oder das im App. befindliche Thermometer abliest. Die Titration geschieht in der früher beschriebenen Weise durch eine Lsg. von 30 g KJ + 32 g NaOH in 100 ccm W., von der 15 ccm in die Flasche eingelassen werden. Nach der durch Schütteln unterstützten Absorption des O titriert man mit (24,8 g im Liter) Hyposulfit das frei gewordene Jod zurück. Die Berechnung des Prozentgehaltes des O im Gasgemenge geschieht mittels der Formel $\frac{0{,}5592 \cdot n \cdot 100}{v^0}$, worin 0,5592 diejenige Menge O bei 0° und 760 mm in Kubikzentimetern ausgedrückt bedeutet, der 1 ccm des $^1/_{10}$ n. Thiosulfats entspricht; n bedeutet die Zahl der Kubikzentimeter Thiosulfat, die zum Titrieren des Jods verbraucht wurden, und v^0 das Volum des zur Unters. benutzten Gasgemenges im trockenen Zustande bei 0° und 760 mm Druck. (Arch. Hyg. **37**. 322—28. Dorpat. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

F. Pannertz, *Eine Änderung des Péligotabsorptionsapparates und ein Ammoniakbestimmungsapparat.* Vf. verbindet die beiden letzten Kugeln der Röhre noch mit einem eingeschmolzenen Glasröhrchen, welches von der höchsten Stelle der Mittelkugel in den Hals der hinteren Röhre führt. Beim Nachlassen des Druckes im Entwickelungskolben steigt die Fl. nur so weit zurück, bis die Luft durch dieses Röhrchen eintreten kann.

Bei Bestimmungen des NH_3 in einem Gaswerke bedient sich Vf. eines Erlenmeyerkölbchens mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen. Eine Bohrung hat ein Glasrohr bis zum Kolbenboden, mit Schlauch, Quetschhahn u. Kapillarspitze, durch die andere führt ein aufsteigendes Doppelknierohr zur abgeänderten Péligotvorlage, welche ihrerseits durch ein T-Rohr unter Zwischenschaltung eines Rückschlagventils und Glasgefäſses mit einer Saugpumpe verbunden ist. Vf. destillierte mit MgO im Teilvakuum von 80—90 mm Druck. Zum Abwägen des konz. Ammoniakwassers der

Gaswerke (18—20% Ammoniak) wurde eine Doppelhahnpipette von ca. 50 ccm Inhalt gebraucht, deren Ausflufsrohr ein Kapillarrohr darstellt. Der Inhalt der Kapillare verliert keine wägbare Menge von Ammoniak während des Abwägens. (Z. anal. Ch. **39**. 318—20. Juni.) Woy.

K. J. P. Orton u. W. L. Blackman, *Bestimmung von Hypojoditen u. Jodaten und die Reaktion des Jodmonochlorids mit Alkalien.* (J. Chem. Soc. London 77. 830—35. Juli. — C. **1900**. I. 1309. Juli. St. Bartholomew's Hospital. Chem. Lab.) Posner.

Einar Biilmann, *Über die Darstellung des Natriumkobaltidnitrits und seine Anwendung zum Nachweis von Kalium.* Bei den meisten Methoden zum Nachweis von Kalium hängt die Empfindlichkeit wesentlich von der Menge des gleichzeitig mit anwesenden Natriumsalzes ab, mit deren Wachstum jene schnell abnimmt. Da dieses bei der Ausfällung als Kaliumkobaltidnitrit nicht der Fall ist, empfiehlt sich diese von de Koninck (Z. anal. Ch. **20**. 390) herrührende Rk. ganz besonders zum Nachweis sehr geringer Mengen Kalium. Sie wird auch von Rosenheim und Koppel (Z. anorg. Ch. **17**. 35; C. **98**. II. 263) als sehr empfindlich erwähnt. Das Reagens, Natriumkobalnitrit, ist in Lsg. nicht haltbar. Vf. stellt es dar durch Lösen von 150 g $NaNO_2$ in 150 ccm w. W., läfst auf 40—50° abkühlen, setzt 50 g krystallisiertes Kobaltnitrit und in einzelnen Teilen 50 ccm 50% Essigsäure unter kräftigem Schütteln zu, leitet eine halbe Stunde lang einen starken Luftstrom durch, läfst absitzen, filtriert klar ab, rührt den Rückstand von Natriumkobaltidnitrit, der durch etwas Kaliumkobaltidnitrit verunreinigt ist, mit 50 ccm W. von 70—80° aus, giebt die Lsg. zum Filtrat und fällt die Gesamtlsg. unter stetigem Rühren mit 250 ccm 96%ig. A. Das erhaltene Salz wird trocken gesaugt, viermal mit 25 ccm A., zweimal mit 25 ccm Ä. gewaschen und an der Luft getrocknet. Aus diesem schon brauchbaren Salze erhält man ein völlig wasserlösliches Präparat $Co(NO_2)_6Na_3$ durch Lösen von 15 g in 22,5 ccm W. und Fällung mit 50 ccm 96% A.

Zum Nachweis des Kaliums löst man $^1/_8$—$^1/_2$ g Natriumkobaltidnitrit in 2—3 ccm k. W. und setzt diese Lsg. zu der kalt gehaltenen Kaliumlsg., welche frei von NH_3 sein und nur K u. Na als Chloride, Nitrate, u. Sulfate enthalten soll. P_2O_5 scheint man vermeiden zu müssen. Die Rk. ist in den meisten Fällen auch genügend empfindlich bei Ggw. kleiner Mengen von freier Essigsäure, von Alkalikarbonaten, Magnesiumsalzen oder Calciumsalzen, während freie Mineralsäuren oder kaustische Alkalien absolut zu vermeiden sind. Die Empfindlichkeit geht bis 1:27000 und gestattet den Nachweis von 1 Äquivalent K neben 4000 Äquivalenten Na, so dafs sie sogar diejenige der spektroskopischen Kaliumrk. übertrifft. (Z. anal. Ch. **39**. 284 bis 289. Juni. Kopenhagen. Lab. d. polyt. Lehranstalt.) Woy.

H. D. Dakin, *Die Bestimmung des Zinks als Phosphat.* Das Zink ist zuerst von Tamm (Chem. News **24**. 148) als Zinkammonphosphat bestimmt worden, u. zwar durch Fällung der schwach sauren Lsg. von Zinkammonchlorid durch einen Überschufs von Alkaliphosphat, wozu Ggw. gröfserer Mengen NH_4Cl, 10—30 g, für nötig erachtet wurden. Vf. stellte zunächst fest, dafs das gefällte $ZnNH_4PO_4$ bei beliebig langem Trocknen bei 100—105° völlig unveränderlich ist, sich bei Fernhalten einer reduzierenden Flamme schon durch kurzes Glühen in der vollen Flamme eines Bunsenbrenners genau in $Zn_2P_2O_7$ verwandelt, Sulfate und Nitrate dieselben Ndd. geben und die Zus. des Nd. unabhängig davon ist, ob wenig oder viel NH_4Cl zugegen ist.

Die Fällungsweise des Vf.'s ist folgende: Die saure Zinklsg. 0,1—0,3 g Zn enthaltend, wird in einer Platinschale mit NH_3 beinahe, aber nicht völlig neutralisiert, auf 150 ccm verd., auf dem Wasserbade erwärmt, die hinsichtlich Zink zehnfache

Menge Ammonphosphatlsg. zugegeben, noch etwa eine Viertelstunde erhitzt, kurze Zeit stehen gelassen, der fein krystallinische Nd. durch einen Goochtiegel filtriert, mit h., 1%ig. Ammonphosphatlsg. bis zur Chlorfreiheit ausgewaschen, schließlich mehrmals mit A. oder k. W. nachgewaschen. Der Nd. wird entweder nach zweistündigem Trocknen bei 100—105° C. als Zinkammoniumphosphat, $ZnNH_4PO_4$, gewogen, oder man glüht den Goochtiegel erst vorsichtig offen in einem größeren Platintiegel, dann bedeckt bei voller Bunsenflamme und wägt als Zinkpyrophosphat, $Zn_2P_2O_7$. Die Resultate dieser Methode sind sehr genau. (Z. anal. Ch. **39**. 273—84. Juni. SMITHELL's Lab. Yorkshire College. Leeds.) WOY.

P. **Macquaire**, *Die Anwendung des getrockneten und gepulverten Fibrins für die Untersuchung von Pepsin.* Das französische Arzneibuch von 1884 schreibt für die Wertbestimmung des Pepsins vor, eine bestimmte Menge gewaschenen und lufttrockenen frischen Fibrins zu verwenden. Diese Vorschrift giebt zu manchen Fehlerquellen Veranlassung, da sie keine exakten Angaben über die Vorbereitung des Fibrins enthält. Vf. hat u. a. beobachtet, daß das nämliche Pepsin, mit Fibrinen von Schweinen verschiedener Herkunft untersucht, keine übereinstimmenden Resultate lieferte. Der Grund lag daran, daß das Fibrin nicht immer den gleichen Wert vom analytischen Standpunkte aus besaß. So z. B. variiert der Wassergehalt je nach der Austrocknungsart ganz erheblich. Am besten wäre es, das Fibrin bei 100—110° völlig zu trocknen oder mit W. zu kochen, dann zu trocknen und den Wert des Pepsins auf ein bestimmtes Gewicht des trockenen Fibrins zu beziehen. Da aber ein so behandeltes Fibrin viel weniger vom Pepsin angegriffen wird, als ein frisches, so wird man von der Forderung dieser Bedingung Abstand nehmen müssen u. dafür ein bei 40° ausgetrocknetes Präparat nehmen, welches alle Eigenschaften des frischen Präparates besitzt und sich außerdem lange unzers. aufbewahren läßt. Das bei 40° im Luftstrom oder D'ARSONVAL'schen Apparat getrocknete Fibrin läßt sich leicht pulverisieren. Durch vergleichende Verss. hat Vf. die Brauchbarkeit eines so bereiteten Fibrins festgestellt. 100 g frisches Fibrin geben ca. 25 g trockenes. Auf 2,5 g Fibrin verwendet man 60 ccm 1%ige HCl und 0,2 g Pepsin; man digeriert 6 Stdn. bei 50° und bestimmt die Menge des ungel. Fibrins. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 67—71. 15/7.. [6/6.*] Pharm. Ges. Paris.) PROSKAUER.

B. Hafner und **W. Kreisal**, *Zur Prüfung des Kreosots.* Die wirksamen und wertvollen Bestandteile des Kreosots enthalten Methoxylgruppen, die minderwertigen einwertigen Phenole sind methoxylfrei. Vff. schlagen deshalb vor, die Methoxylzahl zur Beurteilung des Kreosots zu verwenden. Sie bestimmen dieselbe nach der ZEISEL'schen Methode mit Kaliumarsenitlsg. als Waschfl. und titrieren AgJ nach VOLHARD in der von GREGOR (Monatshefte f. Chemie **1898**. 140) angegebenen Weise.

Es zeigte sich, daß der Methoxylgehalt eines Kreosots mit der D. parallel geht. Die D. sollte mindestens 1,07 betragen, mindestens 75% von 200—220° übergehen, und die Methoxylzahl mindestens 12% sein, entsprechend einem Mindestgehalt von 48% an Guajakol. Die Probe mit ammoniakal. Silberlsg., sowie die BRANDES'sche Probe mit 20% alkoh. KOH sind nicht verläßlich. (Z. Österr. Apoth.-V. **38**. 653 bis 657. 20/7. Chem.-pharm. Lab. des Allgem. österr. Ap.-Ver.) WOY.

Rudolph Hauke, *Über Myrrha.* In letzter Zeit kommt häufig Myrrha in den Handel, welche schon äußerlich von gewöhnlicher guter Ware, wie sie bisher fast immer tadellos zu haben war, verschieden ist. Diese Beobachtung gab Veranlassung zu einer vergleichenden Unters. mehrerer Handelssorten und ihrer Rkk. Auf Grund seiner Verss. stellte Vf. folgenden Untersuchungsgang für Myrrha u. Myrrhentinktur zusammen: 2 g der grobgestoßenen Droge werden mit 10 ccm A. in einem Proberöhrchen unter zeitweiligem Erwärmen kräftig geschüttelt u. filtriert. Einige Tropfen

des Auszuges werden auf dem Uhrglase verdampft und mit konz. Salpetersäure benetzt. Herabol und Bisabol geben violette Färbung, Bdellium giebt keine Färbung. Versetzt man 1 ccm des Auszuges mit der gleichen Menge einer alkoh. Bleizuckerlsg., so geben Bisabol und afrikanisches Bdellium sofort Trübung oder Fällung, Herabol solche nach einigen Minuten, indisches Bdellium erst nach mehreren Stunden. In gleicher Weise giebt der Auszug von 1 g Droge mit 10 ccm w. W. bei Herabol und Bisabol Fällung, nicht dagegen bei Bdellium. Die Ausschüttelung von 10 g Droge mit 20 ccm PAe. eine halbe Stunde in der Kälte ist bei Herabol u. Bdellium farblos, bei Bisabol gelb. Beim Schütteln mit gleichen Vol. konz. HCl färbt sich die Säureschicht bei Herabol und Bisabol purpurrot, bei Bdellium gelblich oder gar nicht. Verd. man 0,5 ccm des Auszuges mit 4—5 ccm PAe. und versetzt 6 Tropfen der Fl. mit Eg. und konz. Schwefelsäure, so giebt Bdellium keine Färbung, Herabol zuerst Braunfärbung an der Berührungsfläche, u. der anfangs farblose Eg. wird nach einer halben Stunde grünlich, dann violett. Bisabol giebt Rotfärbung des Eg., die nach längerem Stehen in rötlichgelb übergeht.

Tinktur soll nur aus Herabol bereitet sein und nur die Rk. dieser geben. Mifsfärbungen deuten auf Verarbeitung einer Mischung. Die Tinktur enthalte 6—8% Trockensubstanz. (Z. Österr. Apoth.-V. **38**. 274—77. 314—19. 341—46. 1.,'10. und 20/4. Mitteilung aus dem pharmakologisch-pharmakognostischen Inst. der k. k. Univ. in Wien.) Woy.

Th. Roman und **G. Delluc**, *Nachweis von Urobilin im Harn.* Die Methode beruht auf der Anwendung einer alkoh. Zinksalzlsg., die zu einer Lsg. des Urobilins in Chlf. zugesetzt wird, und auf der dadurch erfolgenden Entstehung der grünen Fluoreszenz. Man schüttelt 100 ccm Harn mit 8—10 Tropfen reiner HCl u. 20 ccm Chlf. Auf 2 ccm der Chlf.-Lsg. wird eine Lsg. von 1 g kryst. Zinkacetat in 1 l 95%ig. A. geschichtet. Betrachtet man die Scheidefläche gegen einen dunklen Hintergrund, so beobachtet man bei Ggw. von Urobilin einen grünen Ring. Beim Durchschütteln der beiden Zonen verbreitet sich die Fluoreszenz in der ganzen Fl., die im gebrochenen Lichte rosa gefärbt erscheint.

Vff. bemerken, dafs einige AA. des Handels schon die Rk. lieferten, als sie mit Urobilin versetzt wurden; es wurde jedoch nachgewiesen, dafs diese AA. durch Zinksalze verunreinigt waren. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 49—50. 25/7. [16/5.].) Prosk.

C. J. Lintner, *Über Merkurisalicylsäure und die Millon'sche Reaktion.* Brand hat zum Nachweis von Salicylsäure in stark gefärbten Bieren die Millon'sche Rk. benutzt (Z. ges. Brauw. **16**. 303; C. **93**. II. 698). Vf. berichtet über seine Verss., den Chemismus der Rk. klarzustellen. Zu den Verss. diente eine 10%ige Merkurinitratlsg. Man erhitzt 10 g käufliches Merkurnitrat mit 90 ccm W. nahe zum Sieden und setzt tropfenweise so viel reine Salpetersäure, D. 1,4, zu, bis bei sorgfältigem Umrühren und Zerdrücken der festen Partikelchen mit dem Glasstab eben alles basische Salz gel. wird, worauf man abkühlt und zu 100 ccm auffüllt. Ferner eine 1%ige Natriumnitritlsg. und verd. Salpetersäure (10 ccm D. 1,4 : 100 ccm) oder verd. Schwefelsäure 1 : 3.

Kocht man eine wss. Lsg. von Salicylsäure mit etwas Merkurinitratlsg., so scheidet die klare Lsg. plötzlich einen weifsen, sehr feinpulverigen Nd. ab; der von Lajoux und Grandval (C. r. d. l'Acad. des sciences **117**. 44; C. **93**. II. 433) für basisches Quecksilbersalicylat, $C_6H_4<\overset{CO_2}{O}>Hg$, gehalten wurde, aber, wie Vf. nachweist, Merkurisalicylsäure ist und Hg an C gebunden enthält. Die Verb. ist unl. in W., A., Ä., fast unl. in verd. SS., in Salpetersäure, D. 1,4, unter Zers. mit blutroter Farbe l., ll. in Lauge, in W. mit H_2S giebt sie ein weifses Sulfid. Das beim Fällen von Natriumsalicylat mit Merkurinitrat entstehende Merkurisalicylat zerfällt beim

Kochen mit W. wie beim trockenen Erhitzen glatt in Salicylsäure und Merkurisalicylsäure.

Kocht man eine sehr kleine Menge Merkurisalicylsäure mit W. und etwas verd. Schwefelsäure, Salpetersäure oder HCl bis zur Klärung der Fl., so entsteht auf Zusatz von Natriumnitrat eine intensive Gelbfärbung, welche mit Merkurinitratlsg. in die Rotfärbung der MILLON'schen Rk. umschlägt. Der Chemismus dieser Rk. ist also der, daſs durch Kochen der Salicylsäure mit Merkurinitratlsg. Merkurisalicylsäure gebildet wird, welche dann mit salpetriger S. eine in Merkurinitrat mit roter Farbe l. Nitrosoverb. liefert.

Die MILLON'sche Rk. bei Eiweiſskörpern beruht offenbar auch auf der analogen B. von Körpern mit Quecksilberkohlenstoffbindungen. Die wirksameren Bestandteile des MILLON'schen Reagens sind lediglich Merkurinitrat und salpetrige S., Merkuronitrat ist ganz unwesentlich. Das HOFFMANN'sche und das PLUGGE'sche Reagens beruhen auf demselben Vorgang. Es empfiehlt sich, statt des fertigen MILLON'schen Reagenzes Lgg. von Merkurinitrat und Natriumnitrat getrennt bereit zu halten und sie in obiger Weise anzuwenden. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 707—11. 17/7. [Juni.] Mitteilung aus dem gärungschemischen Lab. der Kgl. Technischen Hochschule in München.) WOY.

Albert Kleiber, *Bestimmung des Gehalts einiger Pflanzen an Zellwandbestandteilen und an Cellulose.* Die zur Bestimmung der Cellulose oder Holzfaser bisher ausgearbeiteten Methoden besitzen mehr oder weniger gewisse Mängel. Entweder bleiben noch andere N-freie Substanzen (Lignin, Hemicellulosen, Pentosane etc.) ungelöst, oder es wird teilweise Oxycellulose gebildet oder die Cellulose selbst wird angegriffen. Neben der „eigentlichen oder wahren" Cellulose sind nach E. SCHULZE in den pflanzlichen Zellwandungen andere ähnliche Kohlehydrate vorhanden, die bei der Hydrolyse aber nicht Traubenzucker, sondern z. B. Mannose oder Xylose geben, und die wahrscheinlich eine ungleiche Widerstandsfähigkeit gegen die Agenzien besitzen, die bei den einzelnen Methoden zur Anwendung kommen. Vf. suchte, durch vergleichende Bestimmungen nach verschiedenen Methoden in einer Anzahl pflanzlicher Objekte Kenntnis über das Verhalten dieser der Cellulose verwandten Kohlehydrate zu erlangen und damit Anhaltspunkte für die Beurteilung der einzelnen Methoden zu gewinnen. Zu den Unterss. wurde verwandt: franz. Raygras, Luzernepflanzen, Eschen- und Nuſsbaumblätter, Wurzeln des Besenrieds (Molinia coerulea), des Löwenzahns und der Schwarzwurzel, Kaffeebohnen, Weizenkleie, Sesam-, Palmkern- und Erdnuſskuchen. Die Substanzen wurden nach event. Trocknen gemahlen, mit Ä. erschöpfend behandelt und lufttrocken analysiert. Der Protein- und Aschegehalt wurde stets von den Resultaten abgezogen.

Die nach der LANGE'schen Methode (Erhitzen mit Kalilauge bis 180°) erhaltenen Werte zeigten sehr bedeutende Schwankungen, da infolge des anhaltenden Schäumens wohl ein Teil der Substanz der Einw. entzogen wird. Bei der HOFFMEISTER'schen Methode (Behandlung mit Salzsäure u. chlorsaurem Kali) wurden auch nur schlecht übereinstimmende Resultate gefunden. Bei dieser Methode, wie bei der von F. SCHULZE (14tägiges Maserieren mit verd. Salpetersäure u. chlorsaurem Kalium) wurden weit höhere Zahlen wie bei der gewöhnlichen Rohfasermethode erhalten. Der Vers., die nach diesen beiden Methoden gewonnenen Cellulosen durch Kochen mit $1^1/_4$ % Schwefelsäure von dem wahrscheinlichen Gehalt an Hemicellulosen zu befreien und dadurch brauchbarere Zahlen zu erhalten, ergab, daſs durch das Kochen ein wesentlicher Anteil gelöst wurde, und daſs die erhaltenen Cellulosemengen mit einander befriedigend übereinstimmten, auch weit weniger von den Rohfasermengen abwichen. Sie sind indessen wegen eines sehr möglichen Gehalts an Oxycellulose nicht einwandsfrei und auch sonst nicht mit Sicherheit als reine Cellulose anzusprechen.

Vf. versuchte nun, durch aufeinander folgende Behandlung mit Ä., A., Diastaselösung (bei stärkehaltigen Objekten) und Wasser die übrigen Pflanzenbestandteile zu entfernen und dadurch die Zellwandbestandteile wenigstens approximativ zu isolieren, da nach Abzug der ungelösten Proteïnstoffe und der Asche kaum noch andere N-freie Stoffe übrig bleiben können. Um den Proteïngehalt möglichst herabzudrücken, wurden die Substanzen noch mit 0,15% (später mit 0,42%) Kalilauge behandelt, wodurch nur geringe Verluste an Zellwandungen entstehen können, indessen blieben immer noch ziemlich viel Proteïnstoffe, besonders bei Eschen- und Nufsbaumblättern, ungelöst. Die Endresultate zeigten nicht viel gröfsere Differenzen wie sie bei der Rohfaserbestimmung auftreten. Weder die verschiedene Konzentration der verd. Kalilauge, noch die Diastaselsg., deren Einw. zum Vergleich auch bei stärkefreien Objekten geprüft wurde, zeigte einen erheblichen Einfluſs auf die Endresultate. Es wurden stets bedeutend höhere Zahlen wie bei den Rohfaserbestimmungen gefunden. Wenn diese Methode auch keine genau zutreffenden Resultate für den Gehalt an Zellwänden ergiebt, so hält es Vf. doch für nicht wahrscheinlich, daſs die erhaltenen Zahlen wesentlich von der Wirklichkeit abweichen. Mikroskopisch waren im Rückstand nur Zellhäute zu erkennen.

Die Verss., den Gehalt der Zellwände an Hemicellulosen durch Kochen mit $1^1/_4$% Schwefelsäure unter Berücksichtigung des Proteïn- und Aschegehalts vor und nach dem Kochen zu bestimmen, ergaben wohl, daſs ein beträchtlicher Teil der Zellwände gelöst wurde, doch ist nicht mit Sicherheit zu sagen, ob der Gewichtsverlust in anbetracht der verschiedenen Löslichkeit der Hemicellulosen und der event. Angreifbarkeit der Cellulose genau den Gehalt an Hemicellulosen darstellt. (Landw. Ver.-Stat. **54**. 161—213. 17/7.) MACH.

C. Kippenberger, *Beiträge zur analytischen Chemie der Alkaloide. II. Das Ausschüttelungssystem der wässerigen Alkaloidsalzlösung.* (Fortsetzung von S. 289.) Bei den üblichen Ausschüttelungsverff. der Alkaloide nach DRAGENDORFF oder STAS-OTTO wird angenommen, daſs die Alkaloide durch die üblichen Lösungsmittel aus saurer Lsg. nicht aufgenommen würden, resp. nur gewisse in geringer Menge in Lsg. gehen, wobei nicht ersichtlich ist, ob die Alkaloide als freie Basen oder als Salze ausgeschüttelt werden. Vf. hat gefunden, daſs einzelne Alkaloidsalze auch in stark saurer wss. Lsg. dissociiert sind. Erhebliche Mengen NaCl befördern die Ausschüttelbarkeit aus saurer Lsg., vermindern aber gleichzeitig die Dissociation der Alkaloidsalze. Die Resultate der Ausschüttelungsverss. der hauptsächlichsten Alkaloide aus salzsaurer, schwefelsaurer, weinsaurer und oxalsaurer Lsg. durch Chlf. und Ä. sind in Tabellen zusammengestellt. Die Ausschüttelungen wurden mit $^1/_5$ n. S. titriert. Chlf. löst mehr als Ä. Nennenswert geht in Ä. über nur Coffeïn, aus salzsaurer Lsg. auch Narceïn, während von den anderen Alkaloiden Aconitin, Narceïn, Emetin in bemerkenswerten Spuren, aus schwefelsaurer Lsg. ebenso Papaverin u. Narkotin gel. werden. Die weinsauren Lsgg. von Strychnin u. Brucin geben an Ä. nichts ab.

Morphin und Narceïn werden bekanntlich aus alkal. Lsg. durch Chlf. und Ä. nur in minimalen Mengen entzogen. Vf. hat daher (Z. anal. Ch. **34**. 307; C. **95**. II. 506) zu ihrer Ausschüttelung ein 10 Volumprozente A. enthaltendes Chlf. empfohlen. Giebt man zu der nicht übermäſsig viel Na_2CO_3 enthaltenden Lsg. aber reichlich NaCl, so lassen sich beide Alkaloide auch durch Chlf. ausschütteln. Strophanthin wird bei Sättigung der wss. Lsg. mit NaCl durch alkoholhaltiges Chlf. quantitativ ungleich günstiger ausgeschüttelt, als bei der früher vom Vf. benutzten Ausschüttelung mit einem Gemisch von Chlf. und Ä.

Vf. faſst seine Arbeiten zu folgendem Ausschüttelungssystem zusammen:

Die auf Alkaloide u. andere Giftstoffe zu prüfende wss., möglichst salzarme Fl. wird mit H_2SO_4 deutlich übersättigt, u. zwar so, daſs die Lsg. mindestens 1% freie

H_2SO_4 enthält; man erwärmt vorsichtig bis auf ca. 30° C., läfst erkalten u. schüttelt nun zweimal mit PAe. (Siedepunkt 30—50°) aus. — 1. Der PAe. entzieht der sauren Fl. eventuell vorhandenes Fett nebst Spuren von Veratroidin und Jervin, sowie Xanthinbasen in geringer Menge. Die saure Fl. wird behufs Entfernung der letzten Anteile PAe., welche bei der weiteren Operation störend wirken können, im Wasserbade erwärmt, worauf mit Chlf. ausgeschüttelt wird.

2. Bei der Ausschüttelung der sauren Fl. mit Chlf. werden von letzterem aufgenommen: Colchicin, Digitalin, Pikrotoxin, Cantharidin, Papaverin, Aconitin, Narkotin, Jervin, Geissospermin, Coffeïn, aufserdem geringe Mengen von Delphinin, Brucin, Emetin und Thebain, sowie Spuren von Narceïn, Strychnin, Veratrin und Cocaïn. Die saure Fl. wird im Scheidetrichter durch Zusatz von verd. Alkalihydroxydlsg. schwach, aber deutlich alkal. gemacht und alsdann wiederum mit Chlf. ausgeschüttelt.

3. Durch Ausschüttelung der alkal. Fl. mit Chlf. gehen in dieses über: Sparteïn, Coniin, Nikotin, Atropin, Codeïn, Pelletierin (Punicin), Emetin, Brucin, Strychnin, Veratrin, Delphinin, Pilocarpin, Apomorphin, Hyoscyamin, Daturin, Scopolamin und in der alkal. Fl. noch vorhanden gewesene Mengen an: Narkotin, Papaverin, Aconitin und Coffeïn. Die alkal. Fl. wird hierauf mit konz. Alkalidicarbonatlsg. vermischt, wodurch freies Alkalihydroxyd in Carbonat bezüglich Sesquicarbonat verwandelt wird. Alsdann erfolgt Zusatz von so viel Kochsalz, dafs die Fl. mit diesem Salz als gesättigt betrachtet werden kann. Es sind hierzu pro 100 ccm Fl. etwa 35 g NaCl nötig, gröfsere Volumina der wss. Fl. werden dementsprechend in saurem Zustande durch Eindampfen im Wasserbade konz. Alsdann erfolgt Behandlung mit 10 Volumprozente A. enthaltendem Chlf.

4. Bei der Ausschüttelung der Alkalicarbonat, bezw. Alkalisesquicarbonat enthaltenden und mit Kochsalz gesättigten Fl. mit alkoholhaltigem Chlf. werden von diesem gel. Morphin, Narceïn u. Strophantin. Die quantitativ vollständige Isolierung dieser Gifte kann durch Eindampfen der Fl. bis zur Staubtrockne und Extraktion des gepulverten Rückstandes mittels absoluten A. erfolgen. (Z. anal. Ch. **39**. 290 bis 314. Juni.) Woy.

B. Hafner, *Zur Glycyrrhizinbestimmung im Succus liquiritiae.* (Zweite Mitteilung, vergl. Z. Österr. Apoth.-V. **37**. 542; C. **1900**. I. 68.) Es war fraglich geblieben, ob die Glycyrrhizinsäure mit Schwefelsäure eine chemische Verb. eingeht. Vf. zeigt, dafs dies nicht der Fall ist, und dafs Glycyrrhizinsäure zwar in reinem, destilliertem W. l., in schwefelsäurehaltigem W. aber unlösl. ist. Die Ausführungen von Gawalowski (Z. Österr. Apoth.-V. **37**. 673) sind daher irrig.

Ferner blieb die Frage offen, ob das durch Vf.'s durch alkoh. Schwefelsäureaufschlufs des Succus erlangte Maximum an Glycyrrhizinsäure im Vergleiche zu den bisher üblichen Methoden auch noch dann bestehen bleibt, wenn der durch das Auswaschen der gefällten Glycyrrhizinsäure mit W. entstandene Verlustfehler entsprechend gehoben wird. Verss. zeigten, dafs der wss. Aufschlufs des Succus liquiritiae den niedrigsten, der alkoholische Schwefelsäureaufschlufs den höchsten Glycyrrhizingehalt giebt, eine Reinigung der gefällten Rohglycyrrhizinsäure unbedingt nötig ist, u. man die reinste Glycyrrhizinsäure in Übereinstimmung mit der ersten Mitteilung aus dem alkoh. Schwefelsäureaufschlufs, verbunden mit der Acetonreinigung, gewinnt. Ammoniakalisches W. als Extraktionsmittel für den Succus liefert zwar eine gröfsere Ausbeute an Rohglycyrrhizinsäure als reines W., jedoch auf Kosten der Reinheit desselben. Der Reinheitsgrad der abgeschiedenen Glycyrrhizinsäure scheint nicht allein von der Art des Aufschlusses u. des Reinigsverfahrens, sondern auch von der Liquiritiasorte abzuhängen. (Z. Österr. Apoth.-V. **38**. 241—44. 20/3. Lab. des Allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins.) Woy.

L. Garnier u. **L. Michel**, *Einfluſs der Glucose auf die Bestimmung des Harnstoffes durch Hypobromit.* Über den Einfluſs, welchen die Ggw. von Glucose auf die Zers. des Harnstoffes durch Hypobromit ausübt, gehen die Ansichten der verschiedenen Forscher auseinander. Vff. haben deshalb das Studium dieser Frage wieder aufgenommen. Sie weisen zunächst nach, daſs Glucose allein durch Hypobromit angegriffen wird, u. daſs sich dabei CO_2 entwickelt, die nicht absorbiert werden kann, sobald es im Ureometer (Vff. bedienten sich des App. von MERCIER) an einem Überschuſs von Alkali mangelt. Die Ggw. von Glucose in einer Harnstofflsg. oder im Harn ist mehr von Nachteil für das Resultat, als vorteilhaft. Die energische Einw. des Reagens auf den Zucker führt zu einer beträchtlichen Wärmeentw., welche ein längeres Abkühlen des App. vor dem Ablesen des Gasvolums erfordert, aufserdem kann die bereits erwähnte Fehlerquelle eintreten, u. dann bleibt bei einem gewissen Verhältnis des Zuckergehaltes zu demjenigen des Harnstoffes und unter anderen, noch nicht bekannten Bedingungen die entwickelte N-Menge stets hinter der theoretisch berechneten zurück. Das von QUINQUAUD vorgeschlagene Reagens (eine unter Abkühlen bereitete Mischung von 9 g Brom mit 100 ccm Kalilauge) ergab keine besseren Resultate, als die üblichen Hypobromitlsgg.

Es ist also bisher nicht gelungen, durch Hypobromit sämtlichen N aus dem Harnstoff frei zu machen. Dennoch läſst sich dadurch mit genügender Genauigkeit die Bestimmung des Harnstoffes ausführen, u. man erhält praktisch gut verwertbare Ergebnisse, wenn man stets unter den gleichen Bedingungen arbeitet. Zur Kontrolle muſs man einen Vers. mit einer reinen Harnstofflsg. (3%) ausführen, von der man, ebenso wie von dem zu untersuchenden Harn, stets 2 ccm anwendet. Aus dem bei Anwendung des Harnes entwickelten N-Volum (V^1), sowie aus demjenigen der reinen Harnstofflsg. (V) läſst sich nach der Gleichung $p = 30 \frac{V^1}{V}$ der wirkliche Gehalt des Harnes an Harnstoff annähernd genau berechnen. Die Harnstofflsg. hält sich mehrere Tage lang unzers. u. kann durch NESSLER's Reagens auf ihre Brauchbarkeit kontrolliert werden. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 53—61. 15/7. [2/6.] Nancy.) PROSK.

Franz Ballner, *Experimentelle Beiträge zur Methodik der Mauerfeuchtigkeitsbestimmung.* Vf. unterwirft die bisher empfohlenen Methoden zur Best. der Feuchtigkeit im Mörtel einer Kritik. U. a. ergab eine Nachprüfung des Verf. von MARKL (Arch. Hyg. **34**. 87; C. **99**. I. 533), daſs dasselbe mit manchen Schwierigkeiten zu kämpfen habe, und die Manipulation Zufällen ausgesetzt sei, die ihre Anwendbarkeit in der Praxis zweifelhaft erscheinen lassen. Vf. empfiehlt, die Bestimmung mittels P_2O_5 vorzunehmen, und zwar in einem kleinen Exsikkator, in dem die Mörtelprobe in einem Porzellanschälchen ausgebreitet u. darüber ca. 20 g P_2O_5 in einem gröſseren Uhrglase so lange aufbewahrt werden, bis Gewichtskonstanz eintritt, was gewöhnlich in 24—48 Stdn. erreicht ist. Vergleichende Verss. mit diesem Verf. u. demjenigen von LEHMANN u. NUSSBAUM zeigten, daſs ersteres zwar niedrigere Resultate liefert, als letzteres, doch beläuft sich die Differenz nur durchschnittlich auf 0,2% u. übersteigt nie 0,4%. Man wendet 15—25 g Mörtel an, der im Porzellanmörser zerkleinert wird. Das Trocknen im Vakuum bietet keine nennenswerten Vorteile. — Die oben beobachteten Differenzen fallen für die Beurteilung vom hygienischen Standpunkte nicht mehr ins Gewicht. (Arch. Hyg. **37**. 310—22. Innsbruck. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

Cecil H. Cribb, *Über den Einfluſs von Temperatur und Konzentration auf die Salze im Kesselspeisewasser.* Das Verhalten der gewöhnlich in Kesselspeisewässern enthaltenen Salze in Dampfkesseln ist dadurch schwer experimentell aufzuklären, weil sich die Einflüsse erhöhter Temperaturen und des Druckes nicht trennen lassen, aufserdem aber die Nebenwirkung der leichter löslichen Salze zur Geltung kommt; und schliefslich durch die beständige Zuführung neuen Wassers die Konzentrationsverhältnisse beständig schwanken. Zunächst galt es, einen Mafsstab für die stattgehabte Konzentration zu finden. In Betracht kommen die Chloride, Nitrate und Alkalien. Nach Vf.'s Verss. ist allein das Chlor als zuverlässiges Mafs zu benutzen. Hierbei ist das Verhalten von Chlormagnesium von Wichtigkeit, über welches sehr widersprechende Ansichten vorliegen. Vf. hat gefunden, dafs beim Eindampfen von $MgCl_2$-Lsg. auf dem Wasserbade Chlorverluste nicht eintreten, eine geringe Zers. findet erst beim Erhitzen auf 150—180° statt. Eine k. gesättigte Lsg. läfst sich auch in Ggw. von Eisenfeilspänen weiter konzentrieren, ohne HCl abzugeben. Beim Erhitzen unter Druck wird $MgCl_2$ unter Ausscheidung von MgO zers., offenbar aber nur durch Umsetzung mit einem anderen Salze, da freie HCl nicht auftritt, auch in den Kondenswässern nicht enthalten ist. Verss. von BAILEY und JOHNSTON haben gezeigt (J. Soc. Chem. Ind. **18**. 455; C. **99**. II. 224), dafs bei der Dest. einer wss. HCl-Lsg. erst bei einem 1% übersteigenden Gehalte HCl übergeht. Also auch aus $MgCl_2$ ist bei den in Dampfkesseln vorliegenden Konzentrationsverhältnissen ein Verlust an Chlor nicht zu befürchten. Andererseits findet sich Chlor im Kesselstein stets nur in Spuren.

Einen Einblick in die Art der Umsetzungen giebt die folgende Tabelle der Zus. des W. aus einem Kessel, der unter 180 engl. Pfd. Druck auf den Quadratzoll (12,66 kg auf 1 qcm) arbeitete und in 10 Stdn. 3000 Gallonen (= 13,61 cbm) verdampfte.

In 100 000 Teilen:	Anfänglich	Nach 1 Tag	Nach 7 Tagen	Nach 24 Tagen
Trockensubstanz	33,0	106,12	171,0	341,7
Chlor, Cl	2,85	14,95	41,15	90,0
Kohlensäure, CO_2	1,27	0,97	1,22	3,50
Schwefelsäure, SO_3	11,36	41,02	49,58	82,52
Kalk, CaO	7,35	8,00	5,34	9,20
Magnesia, MgO	1,35	2,77	0,47	0

Dividiert man den jeweiligen Chlorgehalt durch den anfänglichen und rechnet die anderen Bestandteile diesem Konzentrationsfaktor entsprechend um, so läfst sich die Abnahme der einzelnen Wasserbestandteile beurteilen.

	Anfänglich	Nach 1 Tag	Nach 7 Tagen	Nach 24 Tagen
Trockensubstanz	33,0	20,23	11,84	10,56
Chlor, Cl	2,85	2,85	2,85	2,85
Kohlensäure, CO_2	1,27	0,184	0,085	0,108
Schwefelsäure, SO_3	11,36	7,82	3,43	2,55
Kalk, CaO	7,35	1,525	0,396	0,285
Magnesia, MgO	1,35	0,528	0,032	0

Wie ersichtlich, haben alle Bestandteile, aber in wechselndem Grade, abgenommen, relativ am meisten CaO, während MgO sogar vollständig ausgefallen ist. Im ganzen sind nach 24 Tagen 33,0—10,56 = 22,44 Teile Trockensubstanz auf 100 000 Teile Speisewasser ausgeschieden worden. Der Rest des Kalkes ist offenbar als Sulfat, und zwar in gesättigter Lsg. vorhanden.

Bei einem anderen Vers. mit einem neuen Kessel wechselte der Druck, während die Verdampfung so weit als möglich vermieden wurde. Es konnte hierbei der Einfluſs der Drucksteigerung studiert werden, welche bekanntlich bei der Mehrzahl der Substanzen mit einer Vergröſserung der Löslichkeit verbunden ist.

Temperatur	(Speisewasser)	138° C.	164° C.	181° C.	194° C.	205° C.
Druck		50 Pfd.	100 Pfd.	150 Pfd.	200 Pfd.	250 Pfd.
Trockensubstanz . .	58,4	58,6	54,10	54,52	52,88	43,29
Chlor, Cl	2,65	4,3	4,0	3,9	3,55	4,3
Schwefelsäure, SO_3 .	20,06	23,28	23,48	23,77	24,11	16,88
Kohlensäure, SO_2 .	7,31	3,04	1,65	1,41	1,52	1,54
Kieselsäure, SiO_2 .	1,10	0,18	0,83	0,45	0,46	0,42
Eisenoxyd u. Thonerde	0,30	1,03	0,18	0,30	0,11	0,15
Kalk, CaO. . . .	13,47	10,47	9,80	11,30	13,7	10,00
Magnesia, MgO . .	6,29	7,00	5,74	4,41	2,73	1,81

In obiger Weise umgerechnet, ergiebt sich:

Temperatur	(Speisewasser)	138° C.	164° C.	181° C.	194° C.	205° C.
Druck		50 Pfd.	100 Pfd.	150 Pfd.	200 Pfd.	250 Pfd.
Trockensubstanz . .	58,4	36,11	32,97	37,05	39,47	26,72
Chlor.	2,65	2,65	2,65	2,65	2,65	2,65
Schwefelsäure. . .	20,6	14,34	15,55	16,15	18,00	10,40
Kohlensäure . . .	7,31	1,87	1,09	0,96	1,13	0,83
Kieselsäure . . .	1,10	0,11	0,55	0,31	0,34	0,25
Eisenoxyd u. Thonerde	0,30	0,63	0,12	0,20	0,08	0,09
Kalk	13,47	6,45	6,48	7,68	10,23	6,16
Magnesia	6,29	4,31	3,80	2,99	2,03	1,11

Eine unbeabsichtigte Konzentration scheint allerdings bei der Anwärmung eingetreten zu sein, während in der vierten Periode umgekehrt eine Verdünnung durch frisches W. stattgefunden haben dürfte. Zwischen 194 und 205° macht sich eine bemerkenswerte Abnahme der Salze geltend, offenbar durch Ausfallen von Sulfaten, welche bis dahin, da die Sättigungsgrenze noch nicht erreicht war, langsam zugenommen haben. Das Verhalten der Magnesia entspricht den Beobachtungen von BOTHAMLEY (J. Chem. Soc. London **1893**. 698; C. **93**. I. 955), wonach bei Ggw. von festem $CaCO_3$ und gelösten $MgSO_4$ ebenso von festem $MgCO_3$ und gelöstem $CaSO_4$ immer $MgSO_4$ in Lsg. bleibt, und sich $CaCO_3$ abscheidet.

Wie verschieden sich W. verhält, je nachdem es unter erhöhtem Druck oder bei gewöhnlichem Luftdruck verdampft wird, zeigt der folgende Vers., bei welchem ein Lancashire-Kessel mit 70—80 Pfund Druck zur Verwendung kam u. zum Vergleich das Speisewasser im Laboratorium bis zur gleichen Konzentration eingedampft wurde.

	Lancashire-Kessel unter 70—80 Pfd. Druck			Speisewasser bei gewöhnlichem Druck eingedampft
	Speisewasser	Nach 82 Stdn.	Nach 468 Stdn.	
Salpetersäure, N_2O_5	1,315	3,587	6,48	16,29
Chlor, Cl	1,70	15,75	37,0	37,00
Kohlensäure, CO_2	8,68	4,49	6,07	1,99
Schwefelsäure, SO_3	3,57	18,37	29,96	59,92
Kieselsäure, SiO_2	—	5,10	8,35	2,88
Eisenoxyd etc.	—	0,4	0,32	0,76
Kalk, CaO	11,8	27,0	13,55	47,76
Magnesia, MgO	0,81	0,43	0,18	3,37
Trockensubstanz	33,7	115,0	182,0	235,0

Der Konzentration gemäfs umgerechnet:

	Lancashire-Kessel unter 70—80 Pfd. Druck			Speisewasser bei gewöhnlichem Druck eingedampft
	Speisewasser	Nach 82 Stdn.	Nach 468 Stdn.	
Salpetersäure	1,32	0,39	0,30	0,75
Chlor	1,70	1,70	1,70	1,70
Kohlensäure	8,68	4,84	2,80	0,09
Schwefelsäure	3,57	1,98	1,38	2,75
Kieselsäure	—	0,55	0,38	0,13
Eisenoxyd etc.	—	0,04	0,01	0,03
Kalk	11,8	2,91	0,62	2,19
Magnesia	0,81	0,05	0,008	0,15
Trockensubstanz	33,7	12,41	8,36	10,8

Der Unterschied beider Verdampfarten besteht hauptsächlich in der Art der Abscheidungen von CO_2 u. SO_3. (The Analyst **25**. 169—83. Juli. [4/4.*].) Woy.

G. Kassner, *Über Fabrikation von Sauerstoff.* Auf den gleichlautenden Artikel von Schaefer (S. 354) erwidert Vf., dafs er voller Ungenauigkeiten und Unrichtigkeiten ist und wie ein historischer Rückblick auf frühere Mängel anmutet. Das Plumbat bleibt länger wie zwei Monate im Betriebe, ohne Abnahme seiner Wirksamkeit zu zeigen, der Sauerstoff wird CO_2-frei u. mit nur 2—3% N fabriziert. Ebenso unrichtig ist die Angabe, dafs die meisten Patente wegen Nichtausübung erloschen seien. Das Verdienst Schaefer's, die Ausmittelung und Aufstellung des Schaltapp., wird voll anerkannt. (Chem.-Ztg. **24**. 615—16. 21/7.) Woy.

Carnot und **Goutal**, *Chemische Konstitution des Stahls; Einfluſs des Härtens auf den Verbindungszustand der Elemente aufser Kohlenstoff.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 75. 148 und 213. — C. **97**. II. 504. 516 u. 537.) Der *Schwefel* befindet sich im Stahl vor wie nach dem Härten im gleichen Zustande, nämlich mehr in Form von MnS als in Form von FeS, dasselbe gilt vom Phosphor, welcher vor wie nach dem Härten in Gestalt von Fe_3P vorhanden ist. *Arsen* ist im langsam gekühlten Eisen in freiem Zustande vorhanden, im gehärteten Stahl dagegen in Form einer Verb. Fe_3As. Ein arsenhaltiger, gehärteter Stahl hinterliefs bei der Behandlung mit sehr verd. H_2SO_4 bei Luftabschlufs einen Rückstand, der beim Er-

hitzen im Stickstoffstrome nicht alles Arsen verlor, vielmehr eine Verb. obiger Zusammensetzung zurückliefs. *Kupfer* befindet sich nach dem Härten ebenso wie vor demselben in freiem Zustande im Eisen. Vff. isolieren dieses Element aus dem Stahl durch Behandlung mit Salmiak und Wasserstoffsuperoxyd, wodurch das Eisen in Peroxyd verwandelt u. so abgeschwemmt werden kann. *Nickel* konnte bisher nicht hinreichend scharf vom Eisen getrennt werden. Beide Metalle gehen im gehärteten, wie im nicht gehärteten Eisen gleichmäfsig in Lösung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 92—96. 9/7.) FROMM.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Organische Verbindungen, verschiedene. **Ernst Erdmann**, Halle a. S., *Verfahren zur Darstellung von Isatosäure.* Die Isatosäure, $C_8H_5NO_3$, ist von H. KOLBE (Journ. f. praktische Chemie [2] **30**. 84. 124. 467) durch Oxydation von Isatin mit Chromsäure dargestellt worden. Wie E. VON MEYER nachwies, (Journ. f. praktische Chemie [2] **30**. 484; **33**. 18), ist sie identisch mit der von FRIEDLÄNDER und WLEÜGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2227) aus Anthranil und Chlorkohlensäureester erhaltenen, als „Anthranilcarbonsäure" bezeichneten Substanz. Endlich ist Isatosäure auch erhalten worden durch Kochen von Anthranilsäure mit überschüssigem Chlorkohlensäureäthylester, wobei zunächst Carboxäthylanthranilsäure entsteht (NIEMENTOWSKI und ROZAŃSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1673). Alle diese Bildungsweisen der Isatosäure eignen sich nicht zu ihrer Darstellung in gröfserer Menge, einerseits weil die Ausgangsmaterialien, Isatin und Anthranil, schwierig zu beschaffen und sehr kostbar sind, andererseits weil die Ausbeuten schlecht sind. Letzteres trifft namentlich auch zu für die Bildungsweise, welche NIEMENTOWSKI und ROZAŃSKI fanden. Selbst durch 25 stündiges Kochen mit überschüssigem Chlorkohlensäureester erhält man unter starker Braunfärbung der Reaktionsmasse kaum die Hälfte der angewendeten Anthranilsäure an einer noch recht unreinen Isatosäure.

Die Überführung der Anthranilsäure, bezw. der anthranilsauren Salze in Isatosäure läfst sich aber in glatter Weise entsprechend folgender Gleichung durch Chlorkohlenoxyd bewirken:

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{CO\cdot ONa} + COCl_2 = NaCl + HCl + C_6H_4{<}^{NH\cdot CO}_{CO\text{—}O}{>}.$$

Bei niedriger Temperatur bindet die freiwerdende Salzsäure Anthranilsäure und entzieht so einen Teil der letzteren der Einwirkung des Chlorkohlenoxyds; bei 100° und höherer Temperatur wirkt dagegen das Chlorkohlenoxyd auch auf salzsaure Anthranilsäure ein. (Patentbl. **21**. 759. DRP. 110577 16/7. 99.)

Photographie, Reproduktion. **Rudolf Widmann**, München, *Verfahren zur Herstellung von Hochdruckplatten in Originalzeichnung.* Die Erfindung betrifft ein Verf. von Herstellung von Hochdruckplatten in Originalzeichnung, bei dem die Zeichnung auf einer ätzbaren Platte, die durch Aufstäuben und Anschmelzen mit einem säurebeständigen Korn versehen ist, mit lithographischer Kreide oder dergleichen ausgeführt wird, worauf die Hochätzung und die Entfernung des Ätzgrundes erfolgt. (Patentbl. **21**. 572. DRP. 109747. 12/10. 97.)

Otto Lortzing, Berlin, *Verfahren, um photographische Platten und Papiere mit Kollodiumemulsion zur Kolorierung mit Eiweifs- und Wasserfarben jeder Art vorzubereiten.* Photographische Platten und Papiere mit Kollodiumemulsion werden zur Kolorierung mit Eiweifs- und Wasserfarben jeder Art dadurch wirksam vorbereitet, dafs sie mit einer Mischung von Ä. und A. nachgespült werden. Sie nehmen dann die Farben leicht an. (Patentbl. **21**. 609. DRP. 109839. 4/5. 98.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verstärken photographischer*

Silberbilder mit Doppelsalzen des Merkurirhodanids. Photographische Silberbilder werden (in einer einzigen Operation) mit Doppelsalzen des Merkurirhodanids, z. B. solchen mit Salzen der Alkaligruppe, des Ammoniums und der alkalischen Erden verstärkt. (Patentbl. 21. 609. DRP. 109 860. 14/3. 99.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verstärken photographischer Silberbilder mit Doppelsalzen des Merkurirhodanids.* Doppelsalze des Merkurirhodanids mit Chloriden der Alkalien, des Ammoniums und der alkalischen Erden oder mit Chloriden und Rhodaniden dieser Basen werden zum Verstärken photographischer Silberbilder verwandt. (Patentbl. 21. 777. DRP. 110357. 13/5. 99. Zus.-Pat. 109860. 14/3. 99.; (vergl. vorstehend.)

Oscar Raethel, Forst i. L., *Verfahren zur Herstellung einer goldhaltigen selbsttonenden photographischen Emulsion.* Der fertigen, kein lösl. Silbersalz mehr enthaltenden Emulsion wird Goldchlorid in Verb. mit Bariumchlorid zugesetzt. Das Goldchlorid soll in dieser Form nicht nur als Tonungsmittel dienen, sondern auch direkt an der Bilderzeugung bei der Belichtung teilnehmen. (Patentbl. 21. 651. DRP. 110 089. 16/2. 97.)

Metalle. **Arvid Natangel Blomquist**, Stockholm, *Verfahren zur Herstellung von Quecksilberpräparaten, welche das Quecksilber in feinster Verteilung enthalten.* Magnesiumamalgam oder Aluminiumamalgam oder beide zusammen werden mit Kreide oder mit Salbe verrieben. Das Quecksilber ist in diesen Mischungen sehr fein verteilt und wird aus den genannten Amalgamen äufserst leicht frei. Die Präparate sollen zur Behandlung der Syphilis dienen. (Patentbl. 21. 875. DRP. 111 232. 20/8. 98.)

Thonwaren, Cementindustrie. **Wilhelm Dame**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Portlandcement.* Man mischt die thonhaltigen Materialien und Kalk in ihrem natürlichen Zustande und bewirkt durch Erhitzen des Gemisches auf helle Rotglut eine Lockerung des Gefüges, welche die Zerkleinerung wesentlich fördert und dadurch eine Ersparnis an Zeit und Arbeit herbeiführt. (Patentbl. 21. 819. DRP. 110 824. 32/9. 98.)

Brenn- und Leuchtstoffe. **August Klönne**, Dortmund, *Verfahren zur Verbesserung der Leuchtkraft des Kohlengases und zur Erhöhung der Gasausbeute.* Das Verfahren, die Leuchtkraft des Kohlengases und zugleich die Gasausbeute zu erhöhen, besteht darin, dafs man gereinigtes, trockenes Gas, welches die Eisenoxyd-, bezw. Kalkreinigung bereits passiert hat, durch glühende Retorten leitet. Hierdurch werden die schweren Kohlenwasserstoffe (Propylen, Butylen, Naphtalin etc.) in leichte Kohlenwasserstoffe zerlegt, gleichzeitig tritt aber eine Vermehrung des Benzolgehaltes ein, während beim ungereinigten Gas ein Leiten durch glühende Röhren auch das Benzol zersetzt. Im Grofsen wird das Verfahren so ausgeübt, dafs ein Teil des gereinigten Gases durch glühende Retorten geschickt und dann mit dem Rohgase vereinigt wird. Die leichteren Kohlenwasserstoffe besitzen den Vorteil, dafs sie mehr Naphtalin aufnehmen können als die schweren; folglich wird nicht soviel Naphtalin von Teer absorbiert, wenn die Menge der leichteren Kohlenwasserstoffe relativ grofs ist gegenüber den schweren. So erreicht man hierdurch eine Erhöhung der Leuchtkraft, eine Vermehrung des Volums und vermeidet lästige Naphtalinverstopfungen. (Patentbl. 21. 799. DRP. 110 968. 26/9. 96.)

Österr. Carbid- und Carbor-Äten-Gesellschaft Gurovits & Co., Wien, *Acetylen-Leuchtgas.* Um ein rufsfrei brennendes Acetylen zu erhalten, werden dem Acetylen geringe Mengen, etwa 0,4 bis 1 %, Kohlensäure beigemischt. Dies kann so geschehen, dafs man dem Entwickelungswasser kohlensaure Salze zusetzt. (Patentbl. 21. 874. DRP. 111 314. 24/3. 98.)

Nahrungsmittel. **E. Fromm**, Freiburg i. B., und **T. V. Bredt**, Köln a. R., *Verfahren zur Herstellung eines hochprozentigen Eiweifsstoffes aus Raps, bezw. Rapskuchen.* Zerkleinerter Raps, bezw. Rapskuchen wird mit W. von niedriger Temperatur als zur Koagulation des Eiweifses und zum Austritt des etwa noch vorhandenen Oles erforderlich ist, angerührt. Das die Eiweifsstoffe enthaltende W. wird von dem

Rückstande abgezogen, worauf die Eiweifsstoffe durch Erhitzen des W. ausgefällt werden.

Da es hier nicht möglich ist, beträchtliche Mengen von Eiweifs durch Säuren auszufällen, mufs die Koagulation durch Erwärmen erfolgen. Hierauf beruht es auch, dafs nach RITTHAUSEN: „Die Eiweifskörper" (Bonn, 1872. 181), bei der Behandlung des Rapskuchens mit k. W. eine schwach saure Fl. erhalten wird, aus der Essigsäure nur geringe Mengen Substanz ausfällt. (Patentbl. **21**. 812. DRP. 110 792 21/9. 98.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Konservierung von Fleisch mit Hilfe von gasförmigem Formaldehyd.* Das Fleisch wir in einem geschlossenen Raum der Einw. von gasförmigem Formaldehyd ausgesetzt u. der Raum nach vollendeter Sterilisation mit keimfreier Luft ventiliert. (Patentbl. **21**. 812. DRP. 110 792. 17/6. 98.)

Zucker. **Rudolph Bergreen**, Roitzsch b. Bitterfeld, *Verfahren und Vorrichtung zur Abscheidung von Krystallen aus der Mutterlauge, z. B. von Zucker, und zum Wachsenlassen bereits vorhandener Krystalle.* Von der krystallisierenden M., z. B. Zuckerfüllmasse, welche in einem Rührwerk auskrystallisiert oder weiter krystallisiert, wird ein Teil der Mutterlauge (des Sirups) durch einen an der Stirnwand des Rührwerkes belegenen Sammelraum mit Siebwänden abgezogen, angewärmt, so dafs das in der Mutterlauge enthaltene Feinkorn wieder aufgelöst und der Krystallmasse wieder zugesetzt wird, damit dann die Substanz des Feinkornes an die vorhandenen gröfseren Krystalle der Füllmasse wieder anwächst. (Patentbl. **21**. 820. DRP. 110 329. 3/5. 99.)

Hermann de Vries Robbé, Amsterdam, *Verfahren und Vorrichtung zum Auflösen von Zucker und anderen Stoffen.* Der aufzulösende Stoff, z. B. Zucker, welcher raffiniert werden soll, wird mit Wasser- und Dampfstrahlen behandelt, indem man ihn in geregeltem stetigen Strom durch ein Gehäuse hinabfallen läfst. In einem schrägen, mit einem Beschickungstrichter, einer Verteilungswelle und einer den Zufluſs des Zuckers regelnden Stellplatte versehenen Gehäuse ist eine Reihe gelochter Rohre mit Prellplatten derart angeordnet, dafs die Wasser- und Dampfstrahlen quer zum Wege des hinabfallenden Zuckers gerichtet sind. Die das W. zuführenden Rohre liegen konzentrisch in den Dampfrohren, und beide sind mit entgegengesetzt belegenen Schlitzen und Löchern versehen, so dafs W. und Dampf innig gemischt werden und das W. erhitzt und fein zerteilt wird. (Patentbl. **21**. 864. DRP. 110 522. 3/5. 99.)

Jac. Wolff, Brühl b. Köln, *Verfahren zur stetigen Scheidung und Saturation von Zuckersaft.* Zur stetigen Scheidung und Saturation sind hier drei oder mehr durch Überlaufstutzen oder Rohre verbundene Abteilungen in einem Gefäfse angeordnet. Die erste Abteilung dient zur Scheidung in der Weise, dafs der Zuckersaft und die Kalkmilch durch ein Trichterrohr stetig zugeführt und durch ein verhältnismäfsig kleines Saturationsrohr vorwiegend durchmischt werden. Die eigentliche Saturation erfolgt hauptsächlich in der zweiten Abteilung, indem diese fortwährend geschiedenen Saft aufnimmt und fertig saturierten Saft abgiebt. Aus der letzten Abteilung wird durch ein Überlaufrohr der saturierte Saft stetig abgeführt. An Stelle des einen in mehrere Abteilungen geschiedenen Gefäfses können auch mehrere nebeneinander gestellte Gefäfse benutzt werden. Das Verfahren erfordert keine Mittel zum Niederschlagen des Schaumes, und die Löcher der Kohlensäurebrausen können sich wegen des stetigen Betriebes nicht verstopfen. (Patentbl. **21**. 892. DRP. 110 229. 1/3. 99.)

Albert Baudry, Kiew, und **Paul Charitonenko**, Sumy, Rufsland, *Verfahren zur Reinigung von Zuckerlösungen unter Benutzung der Elektrolyse.* Die von Kalk alkalischen oder alkal. gemachten Zuckerlösungen werden durch schweflige S. neutralisiert und in positiven Abteilungen eines elektrolytischen App. und darauffolgend nach dem Eindicken und Ansäuern mit schwefliger S. bei 40—50° in den negativen Abteilungen behandelt. Dabei werden Elektroden von sogenannten löslichen Metallen, z. B. Zink, Aluminium, Blei, Eisen, Kupfer, Nickel, Zinn, Silber, angewendet. Infolge der Reduktion der schwefligen S. wird hydroschweflige S. H_2SO_2 gebildet, welche sehr grofse Entfärbungskraft besitzt und dabei nicht invertiert. Zur Ergänzung der vorstehenden Behandlung passiert die Zuckerlösung einen elektrolytischen App. mit drei gleichen Abteilungen, welche durch durchlässige Querwände gebildet werden.

Die Abteilungen sind so verbunden, daſs drei Strömungen stattfinden, und zwar eine Strömung der Zuckerlösung in den Abteilungen 2, 4, 6, 8 etc., eine Strömung des mit den elektronegativen Verunreinigungen bereicherten W. in den Abteilungen 1, 5, 9, 13 etc. und eine Strömung des mit den elektropositiven Verunreinigungen angereicherten W. in den Abteilungen 3, 7, 11, 15 etc. (Patentbl. **21**. 892. DRP. 111324. 30/7. 98.)

Anstriche, Farben. **Kochen** und **Beeck**, Krefeld, *Verfahren zur Herstellung eines Beixpulvers*. Das Verfahren nach Patent 106723 ist dahin abgeändert, daſs statt calcinierter Soda pulverisierter Alaun der Leimlösung zugesetzt wird, um diese zum Erstarren zu bringen. (Patentbl. **21**. 796. DRP. 110785. 6/4. 99.)

Appretieren, Bleichen, Färben, Zeugdruck. **Friedrich Reisz**, Thurdossin, Ungarn, *Verfahren zur Herstellung von Anilinschwarz auf Gewebefasern*. Auf den Gewebefasern wird zuerst ein Mangansuperoxydanilinschwarz und darauf ein Oxydations- oder Dampfanilinschwarz entwickelt. Man behandelt u. a. das mit Mangansuperoxyd oder Manganbister präparierte Material in einer Lsg. von Anilinsalz und etwas Schwefelsäure, bis sich das erste Anilinschwarz gebildet hat, entfernt den Überschuſs der Lsg., trocknet und behandelt einige Minuten mit einer kalten oder warmen 4—8 %ig. Chromsäurelösung, entfernt den Überschuſs und wäscht nach der Bildung des zweiten Anilinschwarz aus. (Patentbl. **21**. 867. DRP. 110796. 8/9. 97.)

Farbstoffe. **Kalle & Co.**, Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direkt schwarz färbenden Farbstoffes*. Durch Nitrieren der o-Chlorbenzoësäure in schwefelsaurer Lsg. mit zwei Molekülen Salpeter bei erhöhter Temperatur erhält man eine Chlordinitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 199—200° (vergl. DRP. 106510, C. **1900**. I. 742) die mit p-Amidophenol in äquimolekularem Verhältnisse in Gegenwart eines alkalisch wirkenden Salzes, am besten unter Verwendung eines Verdünnungs- oder Lösungsmittels erhitzt eine *Dinitrooxydiphenylamincarbonsäure* vom Schmelzpunkt 105° (bei beginnender Zersetzung) liefert. Dieses Diphenylaminderivat liefert beim Schmelzen mit Schwefelnatrium und Schwefel einen äuſserst wertvollen, Baumwolle substantiv färbenden schwarzen Farbstoff. (Patentbl. **21**. 495. DRP. 108872. 29/11. 98.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von primären Disazofarbstoffen unter Verwendung von Amidonaphtoldisulfosäure K und Pikraminsäure*. Man erhält auxochromreiche primäre Disazofarbstoffe, wenn man auf den aus diazotierter Pikraminsäure und peri-Amidonaphtoldisulfosäure K in Gegenwart von Mineralsäuren dargestellten Monoazofarbstoff entweder in saurer oder alkal. Lsg. ein Molekül der Diazoverbindungen von Anilin, Sulfaninsäure α-Naphtylamin, Amidoazobenzol, p-Nitranilin, Chloranilin oder o-Toluidinsulfosäure einwirken läſst. Ferner kann das Verf. auch in der Weise ausgeführt werden, daſs man auf die aus der peri-Amidonaphtoldisulfosäure K und einer der genannten Diazoverbindungen bei Ggw. von Mineralsäure dargestellten Monoazofarbstoffe entweder in alkal. oder saurer Lsg. ein Molekül diazotierter Pikraminsäure einwirken läſst. Die Pikraminsäure kann durch Amidonitrophenolsulfosäure ersetzt werden. Die auf diese Weise erhaltenen primären Disazofarbstoffe färben Wolle grün bis grünschwarz. Die Echtheit ihrer Färbungen wird durch Nachbehandeln mit Chromsalzen erhöht. (Patentbl. **21**. 796. DRP. 110711. 22/11. 98.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus den Halogenderivaten der Diamidoanthrachinone*. Werden die nach dem Verfahren des DRP. 104901 (vergl. **99**. II. 1038) erhältlichen Chlor- und Bromderivate von Diamidoanthrachinonen mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so entstehen Farbstoffe, welche ungebeizte und gechromte Wolle violett bis blau färben. Die Nüance der erhaltenen Farbstoffe hängt ab von der Konzentration des angewendeten Oleums, von der Temperatur und von der Zeitdauer des Erhitzens. Hochprozentiges Oleum wirkt im allgemeinen rascher und bei niedrigerer Temperatur farbstoffbildend, und man erhält dabei in der Regel grünere Nüancen, als mit Oleum von geringerem Anhydridgehalt; durch Steigerung der Temperatur, bezw. Verlängerung der Schmelzdauer hat man es aber auch hier mehr oder weniger in der Hand, rötere

Farbstoffe zu erzielen. Verwendet man schwach rauchende Schwefelsäure, so muſs man höher und länger erhitzen.

Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darstellung der Farbstoffe aus *1,5-* und *1,8-Diamidoanthrachbinonchlorid, bezw. -Cromid* unter Verwendung von 8 % und von 40 % Akum. In einer Tabelle sind die Eigenschaften der Produkte zusammengestellt. Die Farbstoffe sind halogen- und schwefelhaltig und mehr oder weniger leicht löslich in W. Eine technisch sehr vorteilhaft ausführbare Methode zur Darstellung der neuen Farbstoffe besteht darin, daſs man von den Diamidoanthrachinonen direkt ausgeht und dementsprechend die Halogenisierung und die Umwandlung der erhaltenen Halogenderivate in Farbstoffe zu einer Operation vereinigt. Die so erhaltenen Farbstoffe sind den aus den Halogendiamidoanthrachinonen durch Oleum erhältlichen gleich. (Patentbl. **21**. 796. DRP. 110 768. 18/6. 98.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen aus den Halogenderivaten der Diamidoanthrachinone.* Die im Patent 110 768 (vgl. vorstehend) beschriebene Einw. der rauchenden Schwefelsäure auf die Halogendiamidoanthrachinone nimmt einen wesentlich anderen Verlauf, wenn man bei Gegenwart von Borsäure arbeitet. In diesem Falle entstehen nämlich grünblaue bis blauviolette Farbstoffe, die im Gegensatz zu den im Patent 110 768 beschriebenen Produkten in Wasser schwer löslich sind. Dieselben erwiesen sich als sehr farbkräftige, schöne Beizenfarbstoffe und zeichnen sich vor den ohne Borsäurezusatz gewonnenen Produktion durch noch gröſsere Walkechtheit aus. Die Darst. dieser Farbstoffe geschieht im allgemeinen in der Weise, daſs die Halogenderivate der Diamidoanthrachinone in rauchende Schwefelsäure eingetragen werden, welche die nötige Menge Borsäure gelöst enthält, und die so entstandene Lösung auf 120—250° erhitzt wird. Bei den in der Patentschrift angegebenen Beispielen zur Darstellung der Farbstoffe aus *1,5 (bezw. 1,8-) Diamidoanthrachinonchlorid* und *-bromid* wird 40 %iges Oleum verwendet. Die Farbstoffe lassen sich auch in der Weise erzeugen, daſs man von den Diamidoanthrachinonen direkt ausgeht. Man löst diese in borsäurehaltiger rauchender Schwefels. und führt sie durch Einw. von Chlor oder Brom bei gelinder Wärme in die Halogenderivate über. Sodann erhitzt man direkt auf höhere Temperaturen und erhält so die entsprechenden Farbstoffe. Die neuen Farbstoffe färben Wolle violettrot, gechromte Wolle blau. (Patentbl. **21**. 796. DRP. 110 769. 18/6. 98.)

Neue Patente.

Unter dieser Rubrik werden von jetzt ab Berichte über die neuesten vom Patentamt herausgegebenen Patentschriften chemischen Inhaltes gebracht werden, um eine schnellere Berichterstattung über die Patentlitteratur zu bewirken.

Auſser Klasse, Unterklasse, Nummer und Gültigkeitsdatum des Patentes ist in der Überschrift das Datum der Ausgabe der Patentschrift in [ ] angegeben.

Kl. 12 k. Nr. 111574 vom 19/1. 99. [13/7. 1900].

Dr. Wilhelm Stelzer, Kolonie Grunewald b. Berlin, *Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeit.* In einem geschlossenen Cylinder befinden sich eine gröſsere Anzahl siebartig durchlöcherter Elektrodenplatten von abwechselnder Polarität in regelmäſsigen Abständen übereinander. Durch Einblasen eines ozonisierten Luftstroms wird die mechanische Mischung des Elektrolyten bewirkt und zugleich die reduzierende Wirkung des entwickelten H aufgehoben.

Kl. 12 o. Nr. 112817 vom 25/11. 98. [17/7. 1900]. (Zus. zu DRP. 105 347 vom 26/8. 98. [vgl. C. **1900**. I. 272].)

Guido Graf Henckel-Donnersmarck, Neudeck i. S., *Verfahren zur Darstellung von Celluloseestern.* Zur Darstellung der Celluloseester der höheren Fettsäuren, bezw. der fettaromatischen SS. ersetzt man bei dem Verf. des Hauptpatents die Salze, das

Chlorid und das Anhydrid der Essigsäure oder einzelne dieser Verbb. durch die entsprechenden Verbb. der höheren Fettsäuren oder der fettaromatischen SS. Man fügt zu der trockenen Mischung der strukturlosen Cellulose mit dem Zn- oder Mg-Salz der Fettsäure 2 Mol. eines Säurechlorids und etwa 10% eines Säureanhydrids hinzu, erhitzt die Mischung auf dem Wasserbade bis zum Dickwerden und setzt Nitrobenzol zur Mäfsigung der Reaktion in immer gröfseren Anteilen entsprechend dem Fortschreiten der Reaktion zu. Das Reaktionsprod. wird aus der entstehenden Lsg. durch Eingiefsen in A. in leichten voluminösen Flocken abgeschieden. Bei Anwendung von Magnesiumbutyrat, Butyrylchlorid und Buttersäureanhydrid erhält man *Cellulosebuttersäureester;* das aus Cellulose Magnesiumbutyrat, 2 Mol. Acetylchlorid und etwas Essigsäure- oder Buttersäureanhydrid dargestellte *Celluloseacetobutyrat* enthält eine Butyrylgruppe auf drei Acetylgruppen; es unterscheidet sich von dem Tetracetat durch seine Löslichkeit in Aceton, beim Behandeln einer mechanischen Mischung von Tetracetat und Tetrabutyrat bleibt nämlich das Acetat ungelöst zurück. Bei der Darstellung von *Cellulosepalmitat* hält man die Temperatur auf etwa 90°. Aus Cellulose, phenylessigsaurem Mg und Phenylessigsäurechlorid erhält man *Cellulosephenylacetat.*

Kl. 12 p. Nr. 112975 vom 30/7. 98. [18/7. 1900].

Dr. Lilienfeld & Comp., Wien, *Verfahren zur Darstellung von Körpern, welche die allen Eiweifskörpern gemeinsamen Reaktionen zeigen.* Man kondensiert ein Phenol oder ein Gemisch von Phenolen mit einer Amidosäure oder einem Gemisch von Amidosäuren unter Verwendung von $POCl_3$, PCl_5, P_2O_5, Phosphorsulfochlorid oder Phosphorsäuren oder Salzsäure als Kondensationsmittel; z. B. schmilzt man 20 g Phenol mit etwa 20 g Amidoessigsäure und 60—120 g $POCl_3$, bis Proben des Reaktionsgemisches die Biuretrk. in intensiver Weise zeigen. Man versetzt unter Kühlung mit A. und fällt durch Ätherzusatz die salzsaure Verb. des die Eiweifsreaktionen zeigenden synthetischen Prod. aus. Die salzsaure Verb. ist hygroskopisch u. ebenso wie die salzsauren Verbb. der natürlichen Peptone in Methylalkohol u. Äthylalkohol löslich (vgl. Paal, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25.** 1202 ff. und **31.** 956 ff.). Die aus dem salzsauren Salz dargestellte freie Substanz ist in A. unl., und giebt die für Peptone und Albumosen charakteristischen Färbungs- und Fällungsreaktionen. Bei den Zersetzungen, bezw. Spaltungen mit HCl, H_2SO_4 u. $Ba(OH)_2$ werden je nach den jeweilig zur Kondensation verwendeten Amidosäuren verschiedene Amidoverbindungen erhalten.

Kl. 12 q. Nr. 112778 vom 12/1. 99. [18/7. 1900].

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung der α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure.* Bei gewisser Stellung der einzelnen Gruppen in den Chlornaphtylaminsulfosäuren wird durch Alkalischmelze das Cl gegen OH ersetzt. So liefert die α_1-Amido-α_4-chlornaphtalin-α_2-sulfosäure beim Verschmelzen mit Ätzalkalien *α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure* (vgl. DRP. 62289; Ber. Dtsch. chem. Ges. **25.** R. 535).

Die *α_1-Amido-α_4-chlornaphtalin-α_2-sulfosäure* wird aus α_1-Chlor-α_4-naphtylamin durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure bei niedriger Temperatur dargestellt.

Kl. 12 q. Nr. 113063 vom 28/7. 99. [18/7. 1900].

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Nitrosonaphtoldisulfosäuren aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin-β_2-β_3-disulfosäure.* Die α_1-α_4-Dinitronaphtalin-β_2-β_3-disulfosäure erleidet bei der Einwirkung wss. NaOH oder KOH bereits in der Kälte eine allmählich fortschreitende intramolekulare Umlagerung, und zwar entsteht je nach den Bedingungen α_1-Nitroso-α_2-naphtol-α_4-nitro-β_2-β_3-disulfosäure oder α_1-α_4-Dinitrosodioxy-β_2-β_3-disulfosäure, bezw. beide nebeneinander. Bei starker Verdünnung, z. B. auf 1 Tl. Dinitrosäure, 100 Tle. W. und 2 Tle. NaOH von 40° Bé. wird nur die eine Nitrogruppe umgelagert; aus dem Reaktionsprod. wird durch Ansäuern und Aussalzen mit Kochsalz oder Chlorkalium das krystallisierte, gelblich gefärbte Natrium- oder Kaliumsalz der *α_1-Nitroso-α_4-nitro-α_2-naphtol-β_2-β_3-disulfosäure* erhalten. Die schwach gelbe wss. Lsg. dieser Salze wird durch kaustische oder kohlensaure Alkalien unter B. basischer Salze tief gelb gefärbt. Überschüssiges KOH fällt das basische Kaliumsalz als grünen krystallinischen Nd. Verd. HNO_3 liefert in der Kälte oder beim Erwärmen unter Abspaltung einer Sulfogruppe einen schön krystallisierten gelben Nitrofarbstoff. Durch Reduktionsmittel wird eine farblose krystalli-

sierte Amidosäure gebildet, die sich mit Diazoverbindungen nicht kombinieren läfst, aber mit Eisenchlorid oder Chromsäure eine schöne Violettfärbung liefert.

Läfst man hingegen konz. NaOH auf eine stark konz. wss. Lsg. der α_1-α_4-Dinitronaphtalindisulfosäure einwirken, z. B. durch Zugabe von 100 Tln. einer etwa 17%ig. Lsg. von α_1-α_4-Dinitronaphtalin-β_2-β_3-disulfosäure zu 100 Tln. Natronlauge von 40° Bé., bei gewöhnlicher Temperatur, so ist nach wenigen Stunden die Dinitrosäure verschwunden; in der alkal. Fl. findet sich fast ausschliefslich die *α_1-α_4-Dinitrosodioxynaphtalin-β_2-β_3-disulfonsäure*, welche durch Einleiten von Kohlensäure in Form des in metallglänzenden Nädelchen krystallisierenden Trinatriumsalzes gefällt wird. Das Na-Salz ist zl. in W., noch leichter bei vorsichtigem Zusatze von Natronlauge; Kohlensäure fällt aus dieser Lsg. wiederum das Trinatriumsalz. Findet die Einw. der Natronlauge auf die Dinitronaphtalindisulfosäure bei mittleren Konzentrationen statt, so entstehen Gemische, die wechselnde Mengen des Mononitroso- und des Dinitrosokörpers enthalten. Die Trennung beider SS. von einander beruht auf der verschiedenen Löslichkeit ihrer basischen Na-Salze. Beim Absättigen des alkal. Reaktionsgemisches mit Kohlensäure, event. nach vorgängigem Abstumpfen des freien Alkalis, fällt nur das Trinatriumsalz der Nitrososäure aus, während das Salz der Nitronitrososäure in Lsg. bleibt und durch Aussalzen nach vorhergegangenem Ansäuern gewonnen werden kann.

Kl. 22 a. Nr. 112820 vom 13/4. 99. [18/7. 1900].

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung substantiver Trisazofarbstoffe vermittelst Dichloranilinen.* Verwendet man beim Färben mit den bekannten Farbstoffen der Diamingrünreihe in alkal. Bädern Kupfergefäfse, so tritt öfters Zers. der Farbstoffe ein. Ein solcher Übelstand ist nun nicht vorhanden, wenn die mit der H-Säure zuerst (sauer) verbundene Azokomponente ein Polyhalogenderivat ist. In der Patentschrift sind die Färbeeigenschaften der Trisazofarbstoffe der allgemeinen Formel: Diazodichlorbenzol·(Amidonaphtoldisulfosäure H) N : N·P·R (vgl. DRP. 66351, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. R. 261) beschrieben, und zwar werden an Stelle von P die Diazoverbindungen von Benzidin, Tolidin und Dianisidin, an Stelle von R Phenol, Salicylsäure, m-Phenylendiamin, Amidonaphtolsulfosäure γ u. Amidonaphtolsulfosäure H verwendet.

Kl. 22 a. Nr. 113241 vom 23/9. 96. [17/7. 1900].

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung beizenziehender sekundärer Disazofarbstoffe.* Zur Darst. schwarzer Beizenfarbstoffe kombiniert man diazotierte Pikraminsäure mit 1 Mol. α_1-Naphtylamin-β_2- oder β_4-monosulfosäure, bezw. einem Gemisch dieser beiden SS., diazotiert die gewonnene Amidoazoverbindung u. kombiniert mit β-Naphtol. Von anderen bisher beschriebenen Farbstoffen von ähnlichem Typus, wie sie z. B. in den Patentschriften 83572 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 1037) und 84460 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 103) erwähnt werden, unterscheiden sich die neuen Farbstoffe durch die Anwendung diazotierter Pikraminsäure an erster Stelle. Hierdurch wird eine grofse Echtheit der mit Chrom nachbehandelten Färbungen erzielt.

Kl. 22 f. Nr. 112761 vom 11/10. 99. [16/7. 1900].

Alfred Frédéric le Chatelier, Versailles, *Verfahren zur Herstellung von grünen, blauen und violetten Mineralfarben aus Kieselsäure und Barium- und Kupferverbindungen.* Zur Darst. von grünen bis blauen und violetten *Kupferbariumsilikaten* erhitzt man Kieselsäure mit Ba- u. Cu-Verbb. mit oder ohne Zusatz von alkal. Flufsmitteln und thonigen Materialien, sowie von Metalloxyden oder Glassubstanzen bis zum Schmelzen oder Fritten. Ein violettstichiges Blau von der Formel $(SiO_2)_2BaOCuO$ wird aus Kieselsäure, Bariumcarbonat und Kupferoxyd bei 1050° dargestellt; ein sehr reines Blau entsprechend der Formel $(SiO_2)_{250}(CuO)_{55}(BaO)_{55}(Na_2O)_{10}$ aus Kieselsäure, Bariumcarbonat, Kupferoxyd u. Natriumbicarbonat durch Schmelzen bei 1200° und nachträgliches Erhitzen auf 1000°. Ein formbares, der Formel $(SiO_2)_{270}(Al_2O_3)_{10}\cdot(BaO)_{15}\cdot(CuO)_{45}$ entsprechendes Gemisch aus Kieselsäure, Bariumcarbonat, Kupferoxyd und weifsem Thon liefert nach der Erhitzung eine violette, poröse Masse.

Schlufs der Redaktion: den 6. August 1900.

Oker-Blom, M. 487.
Opolski, S. 476.
Orton, K. J. P. 469. 496.
Oswald 474.
Pannertz, F. 495.
Pelikan, A. 494.
Piepes-Poratyński, J. 477.
Polak, J. M. 493.
Ramm, E. 489.
Reynolds, J. E. 474.
Roman, T. 498.
Ruhemann, S. 477.
Sabatier, P. 465.
Schellhorn, B. 489. 490. 491.
Schultze, A. 468.
Schwantke, A. 465. 486.
Sell, W. J. 482.
Senderens, J. B. 465.
Snape, H. L. 481.
Soden, H. v. 478.
Springer, L. 481.
Stapleton, H. E. 477.
Suiffet, T. 486.
Ternájgó, L. 482.
Thorpe, J. F. 466. 467.
Thudichum, J. L. W. 486.
Udall, W. 467.
Verworn, M. 488.
Wagner, G. 477.
Windisch, W. 489. 490. 491.
Wintrebert, L. 466.
Wright, F. E. 493.
Young, W. J. 466.

Patent-Anmeldungen.

Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

„Der neben der Klassenzahl angegebene Buchstabe bezeichnet die durch die neue Klasseneinteilung vom 1. Juni d. J. ab eingeführte Unterklasse, zu welcher die Anmeldung gehört."

Klasse: 13. August 1900.

121. S. 13324. **Kalihydrat**, Verfahren zur Gewinnung gereinigten — aus einer chlorkaliumhaltigen Kalihydratlösung. Salzbergwerk Neu-Staßfurt b. Staßfurt. 3/2. 1900.

12m. B. 24503. **Strontiumkarbonat**, Verfahren zur Herstellung von — aus Strontiumsulfat. W. H. Bresler, Hamburg-Uhlenhorst. 29/8. 99.

12m. B. 26565. **Strontiumkarbonat**, Verfahren zur Herstellung von — aus Strontiumsulfat; Zus. z. Anm. B. 24503. W. H. Bresler, Hamburg-Uhlenhorst. 1/12. 99.

30h. A. 6515. **Jodleim-Verbindungen**, Verfahren zur Darstellung geschmackloser tanninhaltiger —. Aktien-Gesellschaft f. Anilin-Fabrikation, Berlin. 29/6. 99.

30h. A. 6894. **Bromtanninleim-Verbindungen**, Verfahren zur Herstellung geschmackloser —. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 16/1. 1900.

16. August 1900.

8k. A. 6999. **Beizen von Wolle**, Verfahren zum — mit Chromaten unter Benutzung von Ammonsalzen als Hilfsbeizen. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 13/3. 1900.

121. M. 17367. **Alkalikarbonat**, Verfahren zur Darstellung von — aus Alkalimetallsilikat u. Calciumkarbonat. Alexis Mols und D. Crispo, Antwerpen. 15/12. 99.

Klasse:

12q. F. 12686. **Azo- und Hydrazoverbindungen**, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von —; Zus. z. Anm. F. 12407. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 15/2. 1900.

22b. V. 3767. **Triphenylmethanfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 106721. The Vidal fixed Aniline Dyes Limited und Louis Hass, Paris. 31/8. 98.

22d. A. 6998. **Farbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direkt schwarz färbenden —; Zus z. Anm. A. 6821. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 18/8. 1900.

22e. G. 14068. **Indigo**, Verfahren zur Darstellung von — und dessen Homologen; Zus. z. Anm. G. 13684. Joh. Rud. Geigy & Co., Basel. 11/12. 99.

22l. R. 13712. **Kitt**, Verfahren zur Herstellung eines — zum Befestigen von Marmor, Glasplatten u. dgl. auf mechanischen Polierbänken. Isidor Ramboux, Erquelinnes, Hainaut, Belgien. 23/11. 99.

26a. K. 18096. **Leuchtgas**, Verfahren zur Herstellung von — aus Kolophonium. Wenzl Knapp und Richard Steilberg, Hamburg. 13/5. 99.

40a. C. 8221. **Schwefelkiese**, Verfahren zur Behandlung kupferhaltiger —. Arthur Wallace Chase, Avoca. 25/4. 99.

80b. C. 7936. **Weisskalk**, Verfahren gebrannten — wassererhärtend zu machen. E. Cramer, Berlin. 14/12. 98.

Alleinige Inseraten-Annahme bei **Rudolf Mosse** Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die **60 mm breite Petitzeile** 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

Im Verlage von **R. Friedländer & Sohn** in **Berlin** erschien:

Das genetische System der chemischen Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten in 8., mit 1 lithogr. Tafel. 1893. Preis 4 ℳ.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannnng. Der Magnetismus. Die Werthigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

Caseïn

mehrere Qualitäten besonders preiswerth
D. Möller & Co., Hamburg.

Das deutsche Patent 94516 betreff. **„Herstellung von kräftigen Sprengstoffen von Ammoniumperchlorat in Mischung mit brennbaren Stoffen, wie Nitronaphtalin, Holzkohle, Sägespähne, Zucker, Oele und Theer"** ist zu verkaufen bezw. sind Licenzen zur Ausbeutung des Patentes zu vergeben. Gefl. Anfragen zu richten an **C. Kesseler, Patentbureau, Berlin NW. 7.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Die **Fabrikate** der **Sanitäts-Porzellan-Manufaktur** **W. Haldenwanger**

Abdampfschalen, Schmelztiegel, Kasserollen, Mörser etc. etc.
sind durch sämmtliche Handlungen chemisch-pharmaceutischer Apparate
zu beziehen.

Preussische höhere Fachschule für Textil-Industrie, Krefeld.

(Färberei- und Appreturschule.)

In der **Färberei-** und **Appreturschule** wird Unterricht ertheilt in **allgemeiner Chemie, chemischer Technologie,** sowie in **Färberei, Bleicherei, Druckerei** und **Appretur.**

Beginn des **Wintersemesters am 24. September d. J.** Programm und nähere Auskunft durch den **Direktor Dr. H. Lange.**

R. Friedländer & Sohn in **Berlin,** NW. 6, Carlstr. 11.

Lager-Cataloge: Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikalische Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
Physiologische Chemie. Agricultur - Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.
Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gähr.-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

Hierzu eine Beilage vom **Frankfurter Metallwerk J. Patrick, Frankfurt a/M.,** betreffend: **Patrick's Original-Oelwaschapparat.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 9. S. 513–552.

Chemisches Central-Blatt.

1900. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in **Leipzig**, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Haefcke in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. Berlemont und Jouard, Über eine neue Quecksilberpumpe, welche es ermöglicht, in kürzester Zeit das höchste Vakuum zu erreichen 513. — J. Bergmann, Zum Abmessen von Mengen einer wässrigen Flüssigkeit mittels Meßkolben und Meßcylindern 513. — Fr. Bolm, Ein einfacher Thermoregulator 514.

Allgemeine und physikalische Chemie. Daniel Berthelot, Über das Gesetz der korrespondierenden Zustände 514. — K. Tsuruta, Beeinflussung der thermoelektrischen Eigenschaften des Eisens durch Torsion 514. — Walter Noel Hartley, James J. Dobbie und Photios G. Paliatseas, Eine Studie über die Absorptionsspektren des o-Oxycarbanils etc. 515. — Walter Noel Hartley u. James J. Dobbie, Die ultravioletten Spektren einiger Kohlenstoffverbb. mit geschlossener Kette 515. — G. S. Newth, Notiz über teilweise mischbare wässrige anorganische Lösungen 515. — L. C. de Coppet, Über die Temperatur des Maximums der Dichte von wässrigen Lösungen von Chlorammonium und von Brom und Jodlithium 515. — Charles Touren, Löslichkeit eines Gemisches von Salzen mit einem gemeinschaftlichen Ion 515. — Harold A. Wilson, Über die Krystallisationsgeschwindigkeit und Viskosität unterkühlter Flüssigkeiten 515. — Gustav Buchböck, Über den Einfluß des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit 516. — W. Ostwald, Über Oxydationen mittels freien Sauerstoffs 516. — Rud. Wegscheider, Über die Umlagerung des Cinchonins 517. — P. Duhem, Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik 517. — P. N. Raikow, Vorlesungsversuche zur Veranschaulichung der fraktionierten Destillation 519.

Anorganische Chemie. T. Martin Lowry und John H. West, Die Überschwefelsäuren 519. — G. v. Knorre, Zur Kenntnis der Metaphosphate 519. — A. Bach, Über höhere Wasserstoffsuperoxyde 520. — Guntz und Férée, Über die Amalgame von Natrium und Kalium 520. — Richard Joseph Meyer, Zur Kenntnis des dreiwertigen Thalliums 520. — Th. Schloesing, Die Phosphorsäure in Gegenwart gesättigter Lösungen von Calciumdicarbonat 523. — Eug. Demarçay, Über das Spektrum des Radiums 524. — B. Brauner, Beiträge zur Chemie der seltenen Erden etc. 524. — Ch. Laurent, Über ein Ammoniakchromosulfat 524. — Oechsner de Coninck, Über organische Lösungen von Ferrichlorid 524. — John Parry, Krystallisation von Stahl und Eisen 525. — F. W. Küster, Über die elektrolytische Abscheidung von Metallgemischen 525. — P. Kusnezow, Über Hydrate des Manganjodürs 525. — D. Dobroserdow, Über die scheinbare Zersetzung des Nickelsulfats 525. — S. Lordkipanidse, Verbb. der Fluorüberuransäure 525. — Frederick B.

Power, Merkurojodid 526. — J. H. Gladstone, Einwirkung von Kupfer-Zinklegierungen auf Salpetersäure 526. — D. Dobroserdow, Über das Trihydrat des sauren Kadmiumjodids 526. — Marcel Delépine, Über die Reduktion des Wolframsäureanhydrids mit Zink etc. 527. — Arthur Rosenheim, Zur Kenntnis des Osmiums 527.

Organische Chemie. G. Boeris, Krystallform des Tolans 527. — Paul Sabatier und J. B. Senderens, Einwirkung von reduziertem Nickel auf Acetylen 528. — A. Baschieri, Verhalten des Acetylens 528. — Carl Boettinger, Zur Kenntnis der Glykolsäure etc. 528. — J. Michailenko u. W. Jaworski, Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Bromisobuttersäureester und Ameisenester 529. — Henry L. Wheeler u. W. Murray Sanders, Über Carbamid-, Thiocarbamid-, Acylthiocarbamidimidoester etc. 530. — Benedikt Woringer, Über die Dampfspannungen einer Reihe von Benzolkörpern 531. — G. Bruni u. P. Berti, Über das Verhalten der in Ameisensäure gelösten Nitroderivate 532. — G. Favrel, Einwirkung der durch Säureradikale substituierten Cyanessigsäureester auf das Diazobenzolchlorid etc. 532. — Franz Feist, Notiz über Hydrazone etc. 533. — F. Krafft, Über Reindarstellung aromatischer Sulfosäuren 533. — P. Petrenko-Kritschenko und F. Kasanezki, Zur Kenntnis der Ketoxime 533. — P. Grigorowitsch, Über die Synthese der α-Methyl-β-p-isopropylphenyläthylenmilchsäure 533. — Ernest J. Parry, Notizen zum Sandelholzöl 533. — A. Tschirch u. G. Weigel, Untersuchungen über die Sekrete 533. — E. Wightman Bell, British Guiana Copaivabalsam 535; Copaivabalsam 535. — Franz Feist, Ursprung und gegenseitige Beziehungen der Strophantusglucoside 535; Strophantin etc. 535; Über den Spaltzucker des Strophantins 537. — Frank Shedden, Die Zusammensetzung von Berberinphosphat 538. — Thomas B. Osborne und George F. Campbell, Die Nukleïnsäure aus dem Embryo des Weizens etc. 538; Die Proteïde des Eidotters 539; Die Proteïnbestandteile von Eiereiweiß 539.

Mineralogische und geologische Chemie. R. Brauns, Über die Krystallisation des Schwefels aus Schmelzfluß 541. — L. Staudenmaier, Über Graphit 542. — H. Vater, Über künstlichen Ktypeït 542. — R. Scheibe, Arsenikalkies aus dem Radauthale im Harz 542. — J. Knett, Partielle Perimorphose am Calcit 542. — D. Lovisato, Veränderter Fayalit in den Granuliten von Villacidro 543. — Alberto Pelloux, Über den Wulfenit von Gennamari in Sardinien 543. — Wl. Markownikow, Analyse des Salzes aus dem See Dschuwan-Tübe 543.

Analytische Chemie. W. C. Heraeus, Verbesserter Goochtiegel 543. — C. Reichard, Über den qualitativen Nachweis der Jodsäure neben Chlorsäure etc. durch Morphiumsulfat 544. — F. W. Küster, Über die Trennung von Barium, Strontium und Calcium durch gemischte Sulfat- und Carbonatlösungen wechselnder Konzentration 544. — John T. Norton jr., Die titrimetrische Bestimmung des Quecksilbers durch Natriumthiosulfat 544. — C. A. Peters, Trennung und Bestimmung von Quecksilber als Merkurooxalat 544. — Dmitry Balachowsky, Über die elektrolytische Bestimmung des Wismuts 544. — P. Süss, Zur Prüfung von offizineller Benzoësäure auf Chlorgehalt 545; Über den Salicylsäurenachweis in der Milch 545. — A. Klett, Nachweis von Salicylsäure 545. — E. H. Farr und R. Wright, Die Bestimmung von Strychnin 545. — Gianoli und Zappa, Bestimmung des ursprünglichen Titers einer gefärbten Seide 545.

Patente 546. — **Neue Patente** 551.

Namenregister.

Bach, A. 520.
Balachowsky, D. 544.
Barnes, B. 530. 531.
Baschieri, A. 528.
Bell, E. W. 535.
Bergmann, J. 513.
Berlemont 513.
Berthelot, D. 514.
Berti, P. 532.
Boeris, G. 527.
Boettinger, C. 528.
Bolm, F. 514.
Brauner, B. 524.
Brauns, R. 541.
Bruni, G. 532.
Buchböck, G. 516.
Campbell, G. F. 538. 539.
Coninck, O. de 524.
Coppet, L. C. de 515.
Delépine, M. 527.
Demarçay, E. 524.
Dobbie, J. J. 515.
Dobroserdow, D. 525. 526.
Duhem, P. 517.
Farr, E. H. 545.
Favrel, G. 532.
Feist, F. 533. 535. 537.
Férée 520.
Gianoli 545.
Gladstone, J. H. 526.
Grigorowitsch, P. 533.
Guntz 520.
Hartley, W. N. 515.
Heraeus, W. C. 543.
Jaworski, W. 529.
Jouard 513.
Kasanezki, F. 533.
Klett, A. 545.
Knett, J. 542.
Knorre, G. v. 519.
Krafft, F. 533.
Kusnezow, P. 525.
Küster, F. W. 525. 544.
Laurent, C. 524.
Lordkipanidse, S. 525.
Lovisato, D. 543.
Lowry, T. M. 519.
Markownikow, W. 543.
Meyer, R. J. 520.
Michailenko, J. 529.
Newth, G. S. 515.
Norton jr., J. T. 544.
Osborne, T. B. 538. 539.
Ostwald, W. 516.
Paliatseas, P. G. 515.
Parry, E. J. 533.
Parry, J. 525.
Pelloux, A. 543.
Peters, C. A. 544.
Petrenko-Kritschenko, P. 533.
Power, F. B. 526.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. **Nr. 9.** **29. August.**

Apparate.

Berlemont und **Jouard**, *Über eine neue Quecksilberpumpe, welche es ermöglicht, in kürzester Zeit das höchste Vakuum zu erreichen.* Vff. teilen das Modell einer solchen Pumpe mit (Fig. 24), deren Vorzüge darin bestehen sollen, daſs sie weder Hähne, noch Biegungen, noch Kautschuk enthält, leicht abgebaut werden kann, automatisch und sparsam arbeitet und vollständig bedeckt ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 110—11. 9/7.) FROMM.

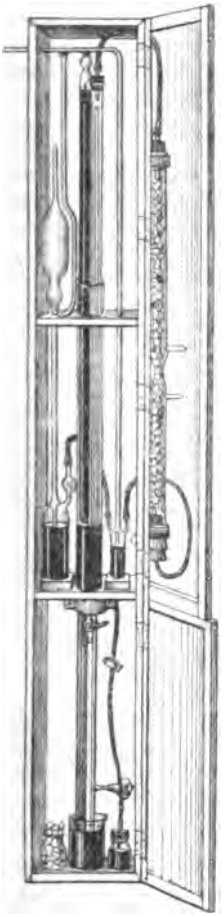


Fig. 24.

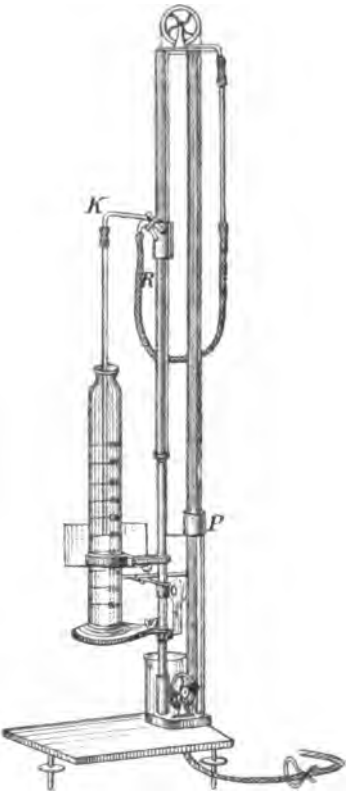


Fig. 25.

J. Bergmann, *Zum Abmessen von Mengen einer wässrigen Flüssigkeit mittels Meſskolben und Meſscylindern.* Vf. bespricht die allgemeinen, bei Füllung von Meſs-

gefäſsen vorliegenden Verhältnisse und führt ein Füllstativ (Fig. 25) vor, in welchem an Messingrohren zwei ausbalancierte Gleitstücke P und R das Einstellen und Auswechseln des Füllrohres K ermöglichen. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 719—21. 17/7. [April.] Köln a/Rh.) Woy.

Fr. Bolm, *Ein einfacher Thermoregulator.* In Fig. 26 ist a ein Glas- oder besser Nickelgefäſs, b ein U-Rohr, das in ein Pappkästchen f eingegipst ist, v ein dickwandiges, enges Glasrohr, r ein Regulierrohr mit kleiner seitlicher Öffnung. Das Rohr b wird bis zur halben Höhe mit Quecksilber gefüllt, der Schrank angeheizt und, sobald er die gewünschte Temperatur hat, r so weit gesenkt, daſs es das Quecksilber in c berührt. Nunmehr wird das Ansatzrohr d durch einen Gummischlauch mit Glasstab geschlossen. Die sich in a ausdehnende Luft drückt das Quecksilber in die Höhe und schlieſst die Gaszufuhr bis auf die Notflamme ab. Durch geringes Verschieben der Regulierröhre r läſst sich die Temperatur leicht und genau fixieren. Bei Auſserdienststellung des Regulators wird der Verschluſs bei d gel., damit nicht durch Zusammenziehung der Luft in Gefäſs a Quecksilber in dieses übersteigen kann. (Z. anal. Ch. **39**. 315—17. Juni.) Woy.

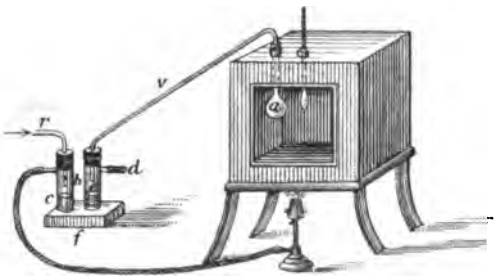


Fig. 26.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Daniel Berthelot, *Über das Gesetz der korrespondierenden Zustände.* Das Gesetz der korrespondierenden Zustände gilt nicht, wenn man das Volum vom Volum 0 und die Temperatur vom absoluten Nullpunkt rechnet. Vielmehr muſs man von dem Volum v das für jeden Stoff verschiedene Volum v_m und von der absoluten Temperatur die Temperatur T_m abziehen. v_m und T_m sind bei den einzelnen Stoffen nicht sehr verschieden. Aus dem Gesetz des geraden Durchmessers (Mathias) erhält man die Werte v_m für die einzelnen Stoffe; sie sind nicht sehr von 0,25 v_c verschieden, wo v_c das kritische Volum bedeutet (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 713; C. **1900**. I. 799). Um die Werte von T_m zu erhalten, bedient man sich des Satzes, daſs ein konstantes Verhältnis besteht zwischen dem theoretischen Volum einer Fl. beim kritischen Druck und der Temperatur T_c—T_m und dem Überschuſs v_c—v_m des kritischen Volums über das Grenzvolum. Der Wert dieses Verhältnisses ist 4,68. Man erhält aus den so berechneten Werten v_m und T_m und dem korrigierten Gesetz der korrespondierenden Zustände für die Dichten der Fll. und die Spannungen der gesättigten Dämpfe Werte, die mit den von Frau Meyer auf anderem Wege erhaltenen (Z. physik. Ch. **32**. 1; C. **1900**. I. 498) gut übereinstimmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 175—78. [16/7.*].) Bodländer.

K. Tsuruta, *Beeinflussung der thermoelektrischen Eigenschaften des Eisens durch Torsion.* Vorliegende Abhandlung setzt frühere Unterss. des Vf.'s fort (vgl. Journal of the College of Science, Tokio). Die *Intensität eines thermoelektrischen Stromes in Eisen* ist abhängig von den auf das Material wirkenden dehnenden u. torquierenden Kräften. Vf. übt nun Torsionswirkungen auf Fe-Stäbe aus, die von gleichzeitig stattfindenden Dehnungen möglichst frei sind, und stellt das Vorhandensein einer

„*thermoelektrischen Hysteresis*" in bezug auf torquierende Kräfte fest. Wenn man nun erstens das Intervall $\pm 2\pi$, zweitens das Intervall $\pm 4\pi$ untersucht, so ergiebt sich die merkwürdige Thatsache, dafs die Nachwirkungen in beiden Fällen entgegengesetztes Vorzeichen haben. — *Umkehrung der Hysteresis.* Vf. hält die weitere Unters. von möglichst verschiedenen Eisensorten für erwünscht, die vielleicht zum Teil ein anderes Verhalten als sein Material bezüglich dieser Erscheinungen zeigen. (Philos. Mag. [5] **50**. 323—31. Göttingen.) SOMMERFELDT.

Walter Noel Hartley, James J. Dobbie und **Photios G. Paliatseas**, *Eine Studie über die Absorptionsspektren des o-Oxycarbanils und seiner Alkylderivate mit Bezug auf Tautomerie.* (J. Chem. Soc. London **77**. 839—45. Juli. — C. **1900**. II. 155.) POSNER.

Walter Noel Hartley u. **James J. Dobbie**, *Die ultravioletten Spektren einiger Kohlenstoffverbindungen mit geschlossener Kette. II. Teil. Dimethylpyraxin, Hexamethylen und Tetrahydrobenzol.* (J. Chem. Soc. London **77**. 846—50. Juli. — C. **1900**. II. 154.) POSNER.

G. S. Newth, *Notiz über teilweise mischbare wässrige anorganische Lösungen.* (J. Chem. Soc. London **77**. 775—78. Juli. — C. **1900**. I. 1062. London. Royal College of Science.) POSNER.

L. C. de Coppet, *Über die Temperatur des Maximums der Dichte von wässerigen Lösungen von Chlorammonium und von Brom- und Jodlithium.* Es wird die Temperatur des Dichtemaximums für jedes Salz angenähert dem Gehalt proportional erniedrigt. Die molekulare Erniedrigung, d. h. die Erniedrigung dividiert durch die Anzahl Grammmoleküle Salz in 1000 g W., beträgt für Chlorammonium 7,07—7,26, für Bromlithium 7,01—7,08, für Jodlithium 8,17—8,45. Sie steigt bei jedem Salz mit der Konzentration. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 178. [16/7.*].) BODL.

Charles Touren, *Löslichkeit eines Gemisches von Salzen mit einem gemeinschaftlichen Ion.* Seine früheren Versa. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 908; C. **1900**. I. 1060) fortsetzend, untersucht Vf. die Löslichkeitsbeeinflussung von Kaliumnitrat und Kaliumcarbonat, sowie von Kaliumnitrat und Kaliumdicarbonat. Das Carbonat erniedrigt die Löslichkeit des Nitrats — sofern diese mit Berücksichtigung der aktiven Ionenzahl berechnet wird — in gleicher Weise, wie das früher untersuchte Chlorid. Dies gilt aber nur für mittlere Konzentrationen, nicht mehr für höhere; Vf. schliefst daraus, dafs sich entweder der Grad der Dissociation oder die Art der Ionen (statt $K + K + CO_3 — K + KCO_3$) mit zunehmender Konzentration ändern. Für das Dicarbonat ist die Erniedrigung der Löslichkeit des Nitrats wesentlich geringer. Das Nitrat ist in mit CO_2 gesättigtem W. leichter l., als in reinem. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 259—61. [23/7.*].) RUFF.

Harold A. Wilson, *Über die Krystallisationsgeschwindigkeit und Viskosität unterkühlter Flüssigkeiten.* Ausgehend von kinetischen Betrachtungen hatte Vf. früher (Proc. Camb. Phil. Soc. **10**. 1) eine Beziehung entwickelt zwischen Krystallisationsgeschwindigkeit v, Schmelzwärme, Viskosität V, Unterkühlungstemperatur s und Dicke der molekularen Oberflächenschicht an der Grenze fest-flüssig. Vereinigt man letztere Gröfse mit der Schmelzwärme zu einer der betreffenden Substanz individuellen Konstanten C, so erhält man $v = C \frac{s}{V}$.

Diese Konstante sucht Vf. bei mehreren Stoffen zu bestimmen und prüft seine Gleichung am eingehendsten am Salol, für welches er $C = 5{,}74$ findet. Die berechneten Werte von v stimmen mit den gefundenen genügend genau überein. Ent-

sprechende Verss. werden auch für Benzoësäureanhydrid, Azobenzol, Benzophenon ausgeführt. In vielen Fällen dürfte nach Vf.'s Ansicht obige Beziehung sich zur *Ermittelung der Viskosität* empfehlen. Ungenauigkeiten können erstens durch Verunreinigungen bedingt werden — indem schon geringe Beimengungen fremder Substanz die Krystallisationsgeschwindigkeit sehr erheblich beeinflussen — zweitens aber auch durch Vernachlässigung des Umstandes, daſs infolge der Erstarrung eine Temperaturerhöhung stattfindet. Für Salol indessen hat Vf. die durch die Erstarrungswärme bedingte Korrektion bestimmt. Bei reinen Substanzen ist also die Krystallisationsgeschwindigkeit direkt proportional der Unterkühlung und umgekehrt proportional der Viskosität. (Philos. Mag. [5] **50**. 238—50. August.)

SOMMERFELDT.

Gustav Buchböck, *Über den Einfluſs des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit.* VAN'T HOFF hat darauf hingewiesen, daſs die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeiten in verschiedenen Medien besser vergleichbar sind, wenn man als solche bei monomolekularen Rkk. nicht die Werte k der Gleichung:

$$\frac{-dC}{dt} = kC,$$

sondern die Werte $\pi = kS$ der Gleichung:

$$\frac{-dC}{dt} = \pi \frac{C}{S}$$

auffaſst. S bedeutet die Löslichkeit der verschwindenden Molekülart von der jeweiligen Konzentration C. Die Zweckmäſsigkeit eines solchen Vergleiches ergiebt sich daraus, daſs die Gleichgewichtskonstanten in verschiedenen Medien gleich werden, wenn nicht die absoluten Konzentrationen der reagierenden Stoffe, sondern diese geteilt durch die Löslichkeiten in die Gleichung eingesetzt werden.

Der Vf. prüfte, ob die von ihm früher untersuchte Geschwindigkeit der Hydrolyse des Carbonylsulfids (Z. physik. Ch. **23**. 123; C. **97**. II. 168) zu einfachen Ergebnissen führen würde, wenn statt der Werte k die Werte $\varkappa = kS$ als Geschwindigkeitskonstanten benutzt werden. Damit in den verschiedenen Medien die aktive Menge des W. gleich sei, wurden isohydrische Lsgg. von anorganischen und organischen SS. u. Salzen als Medien benutzt. Es wurden von diesen Lsgg. die inneren Reibungen, die Geschwindigkeitskoeffizienten und die Absorptionskoeffizienten für Carbonylsulfid bestimmt. Es ergab sich, daſs das Prod. aus der wie oben bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit und innerer Reibung nur bei den Lsgg. der anorganischen Stoffe nahezu gleich ist, daſs es aber für alle Lsgg. eine lineare Funktion des absoluten Wassergehaltes der Lsg. ist. Der Gehalt von 1 l der Lsg. an Wasser spielt wahrscheinlich deshalb eine Rolle, weil durch ihn das Gleichgewicht zwischen Carbonylsulfid, W. und Thiokohlensäure bedingt ist:

$$COS + H_2O = CO{<}^{SH}_{OH}.$$

Die Thiokohlensäure zerfällt dann in Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff:

$$CO_2SH_2 = CO_2 + H_2S.$$

Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Thiokohlensäure ist in solchen wässerigen isosmotischen Lsgg., die in bezug auf die Thiokohlensäure im Gleichgewicht stehen, der inneren Reibung dieser Lsgg. verkehrt proportional. (Z. physik. Ch. **34**. 229 bis 247. 17/7. Budapest.)

BODLÄNDER.

W. Ostwald, *Über Oxydationen mittels freien Sauerstoffs.* Bei den Autoxydationen wird 1 Teil des Sauerstoffs in Ozon, Wasserstoffsuperoxyd odere andere Stoffe verwandelt, in denen er ein höheres Oxydationspotential besitzt, als in freiem Zustand.

Diese Energievermehrung entspringt der Energie der Autoxydation. Es ist aber eine Übertragung der chemischen Energie nur dann möglich, wenn beide Vorgänge, der Energie abgebende und der Energie verbrauchende, durch eine einzige stöchiometrische Gleichung dargestellt werden, wenn sie aneinander „gekoppelt" sind. Die einfache Oxydation des Phosphors könnte nicht an Sauerstoff so viel Energie abgeben, wie zu dessen Umwandlung in Ozon nötig ist, wenn nicht beide Rkk. dadurch, daſs ein sauerstoffreicheres Zwischenprod. entsteht, aneinander gekoppelt wären. Bei einer solchen Koppelung müssen die schlieſslichen Oxydationsprodukte und die Mengen des aktivierten Sauerstoffs in einem stöchiometrischen Verhältnis stehen, was durch die Erfahrung bestätigt wird und nicht der Fall wäre, wenn die Energie abgebenden und die Energie aufnehmenden Rkk. unabhängig von einander verliefen. (Z. physik. Ch. **34**. 248—52. 17/7.) BODLÄNDER.

Rud. Wegscheider, *Über die Umlagerung des Cinchonins. Ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkung.* SKRAUP hat gezeigt, daſs in konz. Lgg. von Halogenwasserstoffsäuren Cinchonin zum Teil in das Halogenwasserstoffadditionsprod., zum Teil in α-i-Cinchonin verwandelt wird, und daſs die Mengen des α-i-Cinchonins und des Additionsprod. in einem von der Zeit, der Konzentration der S. und der Temperatur unabhängigen, dagegen von der Natur der Halogenwasserstoffsäure abhängigen Verhältnis stehen. Daraus folgt, daſs die beiden Rkk. nicht voneinander abhängen, sondern daſs sie nebeneinander verlaufen, und daſs an ihnen dieselben Stoffe in demselben Molekülverhältnis beteiligt sind. Wahrscheinlich wird die undissociierte Halogenwasserstoffsäure addiert, und wahrscheinlich ist sie es auch, die die Umlagerung katalytisch beschleunigt. Würden die $\overset{+}{H}$-Ionen die Umlagerung beschleunigen, so muſsten alle drei Halogenwasserstoffe gleich wirken u. die Salpetersäure müſste ebenso wirken, wie sie. Beides ist nicht der Fall. Es werden atomistisch-kinetische Vorstellungen über den Zusammenhang der Anlagerungs- und der Umlagerungsreaktion, sowie über die Ursachen katalytischer Wirkungen entwickelt. (Z. physik. Ch. **34**. 290—311. 31/7. Wien. I. Chem. Lab.) BODLÄNDER.

P. Duhem, *Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik.* VI. *Das Härten, Anlassen und Schmieden der Metalle.* Zum erstenmal wird eine einheitliche Theorie der genannten metallurgischen Vorgänge entwickelt. Vf. geht von den früher (Z. physik. Ch. **23**. 193; C. **97**. II. 249) entwickelten Betrachtungen über die Thermodynamik dauernder Änderungen aus, die er jetzt auf die Änderungen des roten Phosphors anwendet; der damals entwickelte Begriff einer als „*Hysteresis*" bezeichneten chemischen Variabeln wird hierbei verwertet. Nicht nur physikalische — wie z. B. elastische, thermische, magnetische — Eigenschaften zeigen Nachwirkungs-(Hysteresis-)erscheinungen, sondern bisweilen auch mehr chemische, wie Farbe, Aussehen, Dichte, Dampfdruck und Verbrennungswärme. Alle diese Erscheinungen weisen nämlich langsam abklingende Nachwirkungen auf, wenn man roten Phosphor von Zimmertemperatur auf über 300° mehrere Wochen hindurch erhitzt und alsdann in seinen Anfangszustand zurückführt. Ähnliche dauernde Änderungen treten auch beim Härten und Anlassen von Metallen auf; diese Erscheinungen lassen sich thermodynamisch behandeln bei Zuhilfenahme einer chemischen Variabeln, „Härtungsgrad". Bei konstantem Druck muſs eine dem betreffenden Material individuelle „natürliche Zustandslinie", $\varphi(x, T) = o$, existieren, die analog den bekannten thermodynamischen Zustandsgleichungen jeder Temperatur T den zugehörigen Härtungsgrad zuweist. Hieraus folgt: Hält man einen Körper genügend lange auf konstanter Temperatur, so strebt er einem Grenzwert der Härtung zu, der eine Funktion der Temperatur allein ist. Dieser Grenzwert ist um so gröſser, je höher die Temperatur ist, was aus früheren thermodynamischen Entww. (Z. physik.

Ch. 33. 641) sich ergiebt; seine Existenz bestätigt sich auch experimentell: ein „überhärtetes“ Metall nimmt durch Anlassen einen der Anlassungstemperatur entsprechenden Grenzwert, „natürliche Härte“, an.

Ein scheinbarer Widerspruch gegen diese Theorie, nämlich dafs nach derselben ein „unterhärtetes“ Metall (z. B. weicher Stahl bei gewöhnlicher Temperatur) von selbst härter werden müfste, wird durch die Annahme erklärt, dafs bei niederen Temperaturen die „Anlafswirkung“ äufserst langsam erfolgt, aber existiert. Vf. spricht in diesem Sinne von einer „säkularen Anlafswirkung“. Das wichtige Gebiet dieser säkularen Änderungen besitzt folgende Eigenschaften: 1. In jedem Punkte desselben schneiden sich eine aufsteigende u. eine absteigende Linie, welche der Aufhebung der Überhärtung, resp. Unterhärtung entsprechen und sich unter einem sehr kleinen Winkel in einem Punkt der natürlichen Zustandslinie φ schneiden. — 2. Dieses Gebiet ist bei niedriger Temperatur sehr breit, verengert sich aber mehr und mehr in dem Mafse, als die Temperatur steigt. — 3. Die Trennungslinie dieses Gebietes von dem der merklichen Anlafswirkungen läfst sich nicht scharf markieren. Vf. weist auf die Ähnlichkeit dieser Sätze mit denen über das falsche Gleichgewicht hin und geht alsdann im zweiten Kapitel auf zahlreiche Einzelheiten betreffend Eisen-Nickellegierungen ein, welche seine Theorie bestätigen; bezüglich derselben mufs auf das Original verwiesen werden.

Im dritten Kapitel wird „Überhitzung“ („das Verbrennen“) und Selbsterhitzung der Metalle und Legierungen behandelt. Vf. erklärt die Thatsache, dafs solche Stoffe trotz ursprünglich vollkommen homogener Struktur bei anhaltendem Erhitzen heterogen körnig werden, folgendermafsen: Durch die Erhitzung können sich gewisse anfänglich stabile Zustände in das labile Gebiet verschieben, und die Umwandlung dieser labilen Phasen giebt Anlafs zur Ausbildung von Inhomogenitäten. Einer Temperatur entsprechen dann zwei x Werte (Härtungsgrade), u. es existiert ein „Übergangspunkt“ J, für welchen diese beiden x Werte zusammenfallen. Stellt man x graphisch als Funktion der Temperatur T dar, so besitzt also die Kurve in J eine der Ordinatenaxe parallele Tangente. Bei der zu J als Abscisse gehörigen Temperatur H beginnt die „Überhitzung“ vor sich zu gehen, wofern nämlich das Erwärmen des Metalls langsam genug erfolgt, H ist „Überhitzungstemperatur bei unendlich langsamer Erwärmung des Metalls“. Je schneller das Metall erwärmt wird, um so höher über H liegt die entsprechende Überhitzungstemperatur.

Für die Selbsterhitzung — eine bei Abkühlung kirschroten Stahls u. Eisens zu beobachtende Erscheinung, die oft mit einer vermehrten Lichtausstrahlung (Bekaleszenz nach Barret) verbunden ist — beweist Vf. folgende Regeln: 1. Die Temperatur, bei welcher Selbsterhitzung auftritt, ist niedriger als H. — 2. Wenn man von einem sehr weich gemachten Metall ausgeht, wird man nicht die Erscheinung der Selbsterhitzung wahrnehmen, wenigstens wenn man das Metall nicht bei einer Temperatur über H so lange Zeit gehalten hat, dafs es angefangen hat, zu „verbrennen“. Diese Sätze bestätigen sich durch Versuche.

Zur Härtung eines Metalls, auf deren Theorie Vf. nunmehr eingeht, mufs man dasselbe über die Temperatur H erwärmen, in der Umgebung des zu H korrespondierenden Kurvenpunktes J entsprechen nämlich kleinen Zuwächsen der Temperatur sehr grofse Zuwächse des Härtungsgrades x (wegen der dort senkrecht gerichteten Tangente). Die Härtung ist um so schroffer, je rascher das so temperierte Metall abgeschreckt wird. Vf. erklärt von seiner Theorie aus gewisse abnorme, bei der Härtung auftretende Erscheinungen, so die „doppelte Härtung“, die „Kaltbrüche“ und das „Kräuseln“, endlich auch die Beobachtungen an Glasthränen. Im vierten Kapitel wird das Schmieden der Metalle behandelt; es besteht eine Analogie in bezug auf die thermodynamische Behandlung der Vorgänge des Härtens u. Schmiedens

insofern, als bei ersterem die Temperatur variabel, der Druck konstant, bei letzterem umgekehrt Druck variabel, Temperatur konstant zu setzen ist. Infolgedessen entsprechen sich viele Resultate, wofern man Druck und Temperatur einander wechselseitig korrespondierend setzt. Im übrigen bietet dieser letzte Abschnitt der umfangreichen Abhandlung ein rein physikalisches Interesse (indem Elastizitätserscheinungen unter Benutzung des thermodynamischen Potentials behandelt werden) u. kann hier übergangen werden. (Z. physik. Ch. **34**. 312—78. 31/7.) SOMMERFELDT.

P. N. Raikow, *Vorlesungsversuche zur Veranschaulichung der fraktionierten Destillation.* Vf. benützt hierzu die Eigenschaft der Ameisensäure und ihres Methylesters mit rein himmelblauer Flamme zu verbrennen, während die meisten anderen organischen Substanzen mit gelbleuchtender, meist auch rufsender Flamme verbrennen. Je nachdem der Siedepunkt der Substanz, welche mit leuchtender Flamme brennt, niedriger, gleich oder höher ist, als derjenige der Substanz, welche mit nichtleuchtender Flamme brennt, erscheint die Flamme der während des ununterbrochenen Kochens des Gemisches nach einander entweichenden Dämpfe ganz charakteristisch gefärbt. Z. B. brennen die Dämpfe eines Gemisches von 4 ccm Ameisensäure, 1 ccm Benzylalkohol und 0,2 ccm Bzl. erst intensiv gelb mit starkem Rauch, worauf allmählich die reine blaue Farbe der Ameisensäure Platz greift, schliefslich die gelbe Farbe wieder die blaue von oben nach unten verdrängt. Zum Vers. diente eine Eprouvette von 15 cm Länge und 2 cm Breite. Die Flamme wird auf 7—10 cm gehalten. (Chem.-Ztg. **24**. 645—46. 1/8. Chem. Lab. d. Hochsch. zu Sofia.) WOY.

Anorganische Chemie.

T. Martin Lowry und **John H. West**, *Die Überschwefelsäuren.* (J. Chem. Soc. London **77**. 950—61. Juli. — C. **1900**. II. 84. London. Central Technical College. Chemical Department.) POSNER.

G. v. Knorre, *Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate.* Nach einer Besprechung des gegenwärtigen Standes der Forschung auf dem Gebiete der Metaphosphate kommt der Vf. zu dem Schlufs, dafs dieselbe noch sehr ergänzungsbedürftig ist. Er selbst ergänzt sie in folgenden Punkten: I. *Natriumtrimetaphosphat.* Bei der Darst. nach FLEITMANN und HENNEBERG erhält man ein durch Natriumpyrophosphat und Natriumhexametaphosphat verunreinigtes Prod. Dasselbe kann nach dem Vf. über das Bleisalz gereinigt werden, doch kann man es einfacher rein nach des Vf.'s Darstellungsmethode erhalten: Man mischt 3 Teile Natriumorthophosphat ($Na_2HPO_4 + 12H_2O$) mit 1 Teil Ammoniumnitrat und erhitzt 6 Stunden auf 300°, löst in k. W. und filtriert das gebildete unl. Monometaphosphat ab. Die Lsg. enthält dann das reine Natriumtrimetaphosphat, welches sowohl gegen Phenolphtaleïn, wie auch gegen Methylorange neutral reagiert. Die von **A. Wiesler** ausgeführten Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben als Hauptresultat $\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 123{,}4 - 89{,}5 = 32{,}9$, so dafs nach der OSTWALD-WALDEN'schen Regel eine dreibasische Säure vorliegt.

II. *Über Trimetaphosphate* hat der Vf. dieselben Resultate erhalten, wie FLEITMANN, HENNEBERG und LINDBOOM. Sie zeigen grofse Neigung zur Doppelsalzbildung; so krystallisiert aus der Lsg. von Natriumtrimetaphosphat auf Zusatz von $CaCl_2$ nicht das Calciumsalz, sondern $CaNaP_3O_9 + 2H_2O$ aus.

III. *Zersetzung des Phosphorsalzes und des Mononatriumorthophosphats durch Erhitzen.* Phosphorsalz ist bei 200° völlig in saures Pyrophosphat übergeführt. Bei 280° ist reichlich Monometaphosphat beigemengt. Die letzten Reste des Ammoniaks gehen schwer weg. Die B. des unl. Natriummonometaphosphats beginnt bei 245°,

die des l. Trimetaphosphats bei 240°. Mononatriumorthophosphat ist bei 210° in saures Pyrophosphat übergegangen, bei 240° entsteht Trimetaphosphat und bei 245° Monometaphosphat.

IV. *Die Zersetzung des Ammoniumorthophosphats durch Erhitzen.* Das sekundäre Ammoniumphosphat verwandelt sich zunächst bei 166° in das primäre, bis 215° in saures Pyrophosphat. Auch nach dem Erhitzen auf 350—360° enthält die Schmelze noch reichlich Ammoniak ($P_2O_5 : NH_3 = 1 : 1{,}6$ molekulares Verhältnis). Die B. von unl. Monometaphosphat, das auch nach MANDRELL's Methode nicht gewonnen wurde, konnte nicht beobachtet werden. In der auf 155° erhitzten Schmelze wurde Trimetaphosphat nachgewiesen.

V. *Unlösliche Natriummonometaphosphate.* Der Vf. hat die Methode von MANDRELL folgendermafsen festgelegt: 20 g Natronsalpeter, in 25 ccm W. gel. und mit 42 ccm Phosphorsäure (D. 1,3) vermischt, werden in einer Platinschale 4 Stdn. auf 330° erhitzt. Ausbeute 94,7% der Theorie. Für die Annahme TAMMANN's, dafs es dann verschiedene Monometaphosphorsäuren giebt, findet der Vf. keine Anhaltspunkte. (Z. anorg. Ch. **24**. 369—401. 31/7. [6/6.] Charlottenburg. Lab. der technischen Hochschule.) RUFF.

A. Bach, *Über höhere Wasserstoffsuperoxyde.* (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **10**. 5—24. — C. **1900**. II. 13.) HELLE.

Gunts und **Férée**, *Über die Amalgame von Natrium und Kalium.* Löst man Natrium in Quecksilber und läfst langsam abkühlen, so scheiden sich kubische Krystalle aus, die durch Abpressen mit der Hand durch Leder von der anhängenden Fl. getrennt wurden. Letztere enthält 0,57% Natrium. Die Krystalle enthalten 1,88—1,91% Na entsprechend der Formel Hg_6Na; die Existenz dieser Verb. war von KERP (Z. anorg. Ch. **17**. 284; C. **98**. II. 533) bestritten worden. Die Verb. Hg_5Na, welche KERP angenommen, aber nicht rein dargestellt hatte, wurde von den Vff. isoliert. Es wurden die Krystalle Hg_6Na geschmolzen, ein natriumreicheres Amalgam wurde zugesetzt, und es wurde die M. von 200° allmählich abgekühlt. Bei 140° fand, indem die Temperatur konstant blieb, die Krystallisation von prismatischen Nadeln der Formel Hg_8Na statt. Von diesen wurde die Mutterlauge bei 138° abgepreſst. Sie erstarrt bei 96° vollständig zu Krystallen der Formel Hg_6Na. Unterwirft man die Verb. Hg_8Na oder Hg_6Na einem Druck von 200—1200 kg auf den qcm, so wird flüssiges, mit Natrium gesättigtes Quecksilber abgepreſst; der Rückstand entspricht der Formel Hg_4Na. Krystalle der Formel Hg_8Na erhält man durch Abkühlen des mit Natrium gesättigten Quecksilbers auf —19°. Diese Verb. schm. bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Krystallen Hg_6Na.

Aus einer Lg. von Kalium in Quecksilber krystallisiert bei der Abkühlung die Verb. $Hg_{12}K$. Durch Abpressen von Quecksilber bei 200 Atmosphären erhält man daraus die Verb. $Hg_{10}K$. Bei —19° krystallisiert die Verb. $Hg_{18}K$. Das bei gewöhnlicher Temperatur mit Kalium gesättigte Quecksilber enthält 0,395% K. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 182—84. [16/7.*].) BODLÄNDER.

Richard Joseph Meyer, *Beiträge zur Kenntnis des dreiwertigen Thalliums.* I. Einleitung. CROOKES, LAMY, WILLM, WERTHER, BÖTTGER, CARSTANJEN, HEBBERLING, STRECKER und RAMMELSBERG sind die bisherigen Erforscher der Thalliumverbb. Die Litteratur ist in den gröfseren Handbüchern ziemlich vollständig gesammelt. Eine, wenn auch mit Versehen und Druckfehlern behaftete, Übersicht giebt M. DOAN: Index to the litterature of Thallium. Washington 1899, herausgegeben von der Smithsonian Institution. Die vom Vf. hauptsächlich bearbeiteten Verbb. des dreiwertigen Thalliums zeigen die Eigentümlichkeiten aller dreiwertigen Metallverbb. in hohem Mafse, nämlich die Neigung zur B. komplexer Salze

und zur Hydrolysierung. Besonders besteht eine grofse Ähnlichkeit mit den dreiwertigen Goldverbb. So existiert analog $AuCl_4H \cdot 3H_2O$ die Verb. *Thalliumchloridchlorwasserstoffsäure*, $TlCl_4H \cdot 3H_2O$, welche auch sauer reagiert, aber bei der Neutralisation, vom Gold abweichend, eine Umsetzung:

$$2HTlCl_4 + 2KOH = TlCl_3 \cdot 2KCl + TlCl_3 + 2H_2O$$

giebt. Das neutrale Chlorid wird zunächst nur als Tetrahydrat und Monohydrat erhalten. Letzteres hat grofse Ähnlichkeit mit dem von HITTORF und SALKOWSKI (Z. physik. Ch. **28**. 546; C. **99**. I. 1057) untersuchten H_2AuCl_5O und scheint ein innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen stabiler Gleichgewichtszustand des ersten Stadiums der Hydrolyse zu sein. Eine analoge Verb. mit einem Molekül A. verhält sich wie das Hydrat und spaltet beim Erhitzen mit dem A. zugleich Chlor ab. Aus der Verb. mit einem Molekül Ä. erhält man beim Erhitzen dagegen *wasserfreies Thalliumchlorid*, $TlCl_3$ (F. 25°), ll. in organischen Lösungsmitteln, als krystallin. M. In stark salpetersaurer Lsg. setzt sich von dem Chlor nur höchstens $^2/_3$ mit verd. Silbernitratlsg., die man unter Umrühren in dünnem Strahl einfliefsen läfst, zu Chlorsilber um. Da die B. eines Doppelsalzes, z. B. $AgTlCl_4$, unwahrscheinlich ist, weil ein solches vermutlich unl. wäre, so nimmt der Vf. an, dafs $TlCl_3$ in das Kation $(TlCl)^{\equiv}$ u. die beiden Anionen Cl^- dissociiert ist. Dafür spricht, dafs nach WELLS und PENNFIELD TlJ_3 mit RbJ_3 u. CsJ_3 isomorph ist. $TlCl_3$ verhält sich also analog dem grünen Chromchlorid. Die *Thalliumalkalidoppelsalze*, welche schon von WILLM, RAMMELSBERG, NICKLÈS, NEUMANN, PRAT untersucht sind, haben die drei Typen I. $TlX_3 \cdot 3R'X$, II. $TlX_3 \cdot 2R'X$ und III. $TlX_3 \cdot R'X$, in denen X das Halogen und R' das Metall bedeutet. Der Vf. hat nur die Kaliumsalze untersucht und dabei die von RAMMELSBERG beschriebenen $Tl_2Br_6 \cdot 3KBr \cdot 3H_2O$ und $Tl_2J_6 \cdot 3KJ \cdot 3H_2O$ nicht erhalten. Er vermutet hier einen Irrtum RAMMELSBERG's und glaubt, dieser habe $TlBr_3KBr \cdot 2H_2O$ und $TlJ_3 \cdot KJ$ in den Händen gehabt. Typus I. u. II. kommt den Chloriden zu, Typus III. den Bromiden u. Jodiden. Eine bemerkenswerte Analogie zum Gold zeigen die Verbb. $TlBr_3 \cdot KBr$ und $TlJ_3 \cdot KJ$. Die Chlorverbb. entsprechen nicht der WERNER'schen Regel. Der Erklärungsvers., den WERNER (Z. anorg. Ch. **19**. 175; C. **99**. I. 470) für die Abweichungen bei Chlorosalzen giebt, hält der Vf. für gezwungen. Da sich aber bei den *Thalliumkaliumchloriden* das W., welches sie nach der WERNER'schen Regel zu viel besitzen würden, leicht abspalten läfst, während die weitere Entwässerung der erhaltenen Produkte oder die Entwässerung der dieser Regel gehorchenden Bromide und Jodide stets unter gleichzeitiger Reduktion vor sich geht, so nimmt der Vf. an, dieses minder festgebundene W. müsse nach der graphischen Darstellungsweise WERNER's, wie das minder festgebundene Halogen, durch eine vom Zentralatom entferntere Lage gekennzeichnet werden. — Ferner werden die *Thallithallohalogenverbindungen* behandelt. Sie werden durch gemäfsigte Reduktion des Chlorids oder durch Chlorieren oder Bromieren der Oxydulverbb. oder durch Auflösen der Thalloverbb. in Lsgg. der Thalliverbb. erhalten. Die in der Litteratur beschriebenen *Thallithallochloride* sind keine individualisierten Verbb., sondern beim Lösen von TlCl in Lsgg. von $TlCl_3$ auskrystallisierende Gemische in allen Verhältnissen mit dem Grenzwert $TlCl_3 \cdot 3TlCl$. Dasselbe wird bei den Thallithallobromiden beobachtet. Jedoch ist das durch Erhitzen von $TlBr_3 \cdot H_2O$ erhaltene, schön krystallisierende *Thalliumbromidbromür*, $TlBr_3 \cdot TlBr$ oder besser $Tl \cdot TlBr_4$, eine individualisierte Verb., die sich nicht durch Lösen von TlBr in einer Lsg. von $TlBr_3$ erhalten läfst. Sie hat auch ein Analogon beim Gold. Durch partielle Bromierung von Thalliumchlorür oder partielle Chlorierung von Bromür, durch Lösen von TlCl in Lsgg. von $TlBr_3$ oder TlBr in Lsgg. von $TlCl_3$ oder Zersetzen der Chlorobromide vom Typus $Tl \cdot TlX_4$ mit W. erhält man *Thallithallosalze mit gemischtem Halogen*, und zwar a. vom Typus $TlCl_3 \cdot 3TlCl$: 1. $TlCl_3 \cdot 2TlBr \cdot TlCl$; — 2. $TlBr_3 \cdot 2TlCl \cdot TlBr$; —

3. $TlBr_3 \cdot 3TlCl$; — b. vom Typus $Tl \cdot TlBr_4$: 1. $2(Tl \cdot TlCl_4) \cdot (Tl \cdot TlBr_4)$; — 2. $2(Tl \cdot TlBr_4) \cdot (Tl \cdot TlCl_4)$. Mit zunehmendem Bromgehalt zeigen die Mischungen dunklere Färbung, während ihre Lagg. farblos sind. Beim Auskrystallisieren treten dann prachtvolle Oberflächenfarben auf, wie bei einigen Platinverbb. (WERNER, Z. anorg. Ch. **12**. 46 und **21**. 377; C. **96**. I. 1187 u. **99**. II. 698). Die Analogie von Gold und Thallium erstreckte sich auch auf die Nitrate, doch ähneln die gebildeten Doppelsalze, wie $Tl(NO_3)_3 \cdot 2KNO_3 \cdot H_2O$, abgesehen vom Wassergehalt, mehr denen der seltenen Erden.

II. Experimenteller Teil. A. *Thalliumtrichlorid*, $TlCl_3 \cdot 4H_2O$. *Thalliumtrichloriditetrahydrat* wird durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von TlCl in W. und Eindampfen bei 60° zur Sirupdicke erhalten. Es krystallisiert in weifsen, hygroskopischen Prismen. F. 45°. E. 33°. Beim Entwässern des Tetrahydrates bei 55° oder gewöhnlicher Temperatur im Exsikkator erhält man *Thalliumtrichloridmonohydrat* in grofsen Tafeln; ferner auch, wenn man nicht zu konz. wss. Lagg. langsam im Exsikkator eindampft. Beim Konzentrieren der salzsauren Lag. von $TlCl_3$ unter fortwährendem Einleiten von Chlor u. schliefslichem Verdunsten über Schwefelsäure und Ätzkali im Vakuum erhält man *Thalliumchloridchlorwasserstoffsäure*, $TlCl_3 \cdot HCl \cdot 3H_2O$, in sehr hygroskopischen, feinen Nädelchen, die jedoch in trockener Luft sehr beständig sind. Das von NICKLÈS gefundene $TlCl_3 \cdot HCl \cdot (C_2H_5)_2O \cdot H_2O$ hat der Vf. nicht erhalten, wohl aber *Thalliumchloridäthyläther*, $TlCl_3 \cdot (C_2H_5)_2O$, durch Lösen von $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ oder $TlCl_3 \cdot H_2O$ in absolutem Ä., Abblasen des Ä. im Luftstrom und schliefsliches Konzentrieren im Vakuum bis zu beginnender Krystallisation als grofse, glasglänzende, sechsseitige Säulen. *Thalliumchloridäthylalkohol*, $TlCl_3 \cdot C_2H_5OH$, wird beim Verdunsten einer Lag. von $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ in absolutem A. im Vakuum erhalten als grofse, glänzende Krystalle. Die Ätherverb. giebt im Vakuum *wasserfreies* $TlCl_3$, welches auch beim Erwärmen der Ätherverb. in sechsseitigen Tafeln auskrystallisiert (F. 24°) und sich schon bei 30° zersetzt. Die Leitfähigkeitsbestimmungen zeigen, dafs die Hydrolyse bei $v = 1$—4 nur langsam, bei gröfserer Verdünnung aber rapide fortschreitet. Jedoch erst bei $v = 64$ beginnt Abscheidung von Thallihydrat.

B. *Thalliumchloriddoppelsalze:* Das *Thalliumdikaliumchlorid*, $TlCl_3 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O$, entsteht bei der Neutralisation einer Lag. von $TlCl_3 \cdot HCl$ und Verdunsten derselben in glänzenden, monoklinen Tafeln. Das Thalliumtrikaliumchlorid, wie auch das Ammonsalz, $TlCl_3 \cdot 3NH_4Cl \cdot 2H_2O$, waren bekannt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **3**. 360; NEUMANN, LIEBIG's Ann. **244**. 329; C. **88**. 709). Das wasserfreie *Thalliumtriammoniumchlorid*, $TlCl_3 \cdot 3NH_4Cl$, entsteht, wenn man das in k. konz. Salzsäure gel. $TlCl_3$ mit überschüssiger konz. Salmiaklsg. versetzt. Es zers. sich beim Aufbewahren im Gegensatz zum wasserhaltigen Salz. Andere Doppelsalze und ihr Verhalten bei der *Entwässerung* siehe I. — *Die unvollkommene Fällung des Chlors* in salpetersaurer Lag. von $TlCl_3$ gab nach der VOLLHARDT'schen Methode einmal 69,4 u. dann 62,7% des vorhandenen Chlors. Das Filtrat dieser Fällung gab beim Erwärmen nur eine Trübung, welche aber beim Kochen wieder verschwand, und erst durch schweflige S. wird der Rest des Chlors gefällt. In neutraler Lag. fällt neben AgCl Thallihydrat infolge der Hydrolyse des Nitrates. Die Verss. sind noch nicht abgeschlossen.

Die folgenden Verss. sind gröfstenteils von **C. Wiegand** ausgeführt: *Doppelsalze und additionelle Verbindungen des Thalliumchlorids mit organischen Basen.* Analog den von WILLM (Bull. Soc. Chim. Paris [2] **2**. 89) beschriebenen Ammoniakverbindungen entstehen folgende Verbb.: Beim Vermischen wässeriger oder äth. Lagg. von $TlCl_3$ mit Pyridin entsteht *Thalliumchloridtripyridin*, $TlCl_3 \cdot 3C_5H_5N$, welches aus einem Gemisch von Ä. u. A. in schönen Krystallen krystallisiert. Die Lagg. scheiden Thallihydrat nur bei grofser Verdünnung ab. Aus wss. Lsg. fällt bei Ggw. von Salzsäure *Thalliumchloridmonopyridinchlorid*, $TlCl_3 \cdot C_5H_5N \cdot HCl$, aus wasserfreier äth. Lag.

bei Ggw. von HCl *Thalliumchloridtripyridinchlorid*, $TlCl_3 \cdot 3(C_5H_5N \cdot HCl)$. Analog bildet sich *Thalliumchloridtrianilinchlorid*, $TlCl_3 \cdot 3(C_6H_5NH_2Cl)$. Aus stark salzsaurer Lsg. fällen die entsprechenden Basen *Thalliumchloridtrimonoäthylaminchlorid*, $TlCl_3 \cdot 3(C_2H_5NH_2 \cdot HCl)$, farblose, hexagonale Prismen, F. 178°; *Thalliumchloriddidiäthylaminchlorid*, $TlCl_3 \cdot 2[(C_2H_5)_2NH \cdot HCl]$, F. 112°, aus neutraler Lsg. aber quantitativ Thallihydrat. — C. *Reduktionsprodukte des Thalliumchlorids. Thalliumchloridchlorür*, $TlCl_3 \cdot 3TlCl$, erhält man am sichersten, wenn man eine nicht zu verd. Lsg. von $TlCl_3$ mit etwas Salpetersäure versetzt und in der Siedehitze mit TlCl absättigt, als zitronengelbe Blättchen. Die Methoden von LAMY (Ann. Chim. Phys. [3] **67**. 385), von CROOKES (Chem. News **8**. 1), von WILLM (Ann. Chim. Phys. [4] **5**. 5), von WERTHER (J. pr. Chem. **91**. [1864] 385) sind nicht so sicher. — D. *Thalliumbromid*, $TlBr_3 \cdot H_2O$, erhält man, wenn man TlBr mit Bromwasser im Vakuum verdunstet und bei beginnender Krystallisation Brom zugiebt. Es ist sehr zersetzlich, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. *Thalliumbromidbromür*, $TlBr_3 \cdot TlBr$, wird durch Erhitzen des vorigen erhalten und entsteht nicht nach der Methode von WILLM (Ann. Chim. Phys. [4] **5**. 5). *Thalliumbromidtriäthyläther* wurde nicht sicher erhalten. — E. *Chlorobromide* siehe I. — F. *Thallinitrate:* Dem Thallinitrat kommt die Formel von STRECKER (LIEBIG's Ann. **135**. 207, $Tl(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$, zu, nicht die von WILLM (Ann. Chim. Phys. [4] **5**. 5). Ein saures Salz darzustellen, gelang nicht. *Thallikaliumnitrat*, $Tl(NO_3)_3 \cdot 2KNO_3 \cdot H_2O$, entsteht, wenn man bei 70° getrocknetes Tl_2O_3 in Salpetersäure (D. 1,4) unter schwachem Erwärmen 1 und 4 Mol. Salpeter auf 1 Mol. Tl_2O_3 zufügt. Über Schwefelsäure und Ätzkali scheiden sich grofse, klare Krystalle ab.

III. Analytischer Teil. Da die Bestimmung des Thalliums als Sulfat unzuverlässig und die als Jodür in der Anwendung auf vorliegende Verbb. zu umständlich war, hat der Vf. die Bedingungen festgelegt, unter denen die Bestimmung als Oxyd zuverlässig ist. Das Oxyd wird durch Ammoniak aus nur schwach saurer Lsg. in der Kälte gefällt, da aus neutraler Lsg. schon beim Verdünnen unkontrollierbare Verbb. ausfallen, und aus stark saurer Lsg. die Fällung unvollständig ist. Dann wird aufgekocht, durch den Goochtiegel filtriert u. gewaschen, bei 60—70° getrocknet und gewogen. Thalloverbb. werden durch Versetzen ihrer Lsgg. mit Bromwasser bis zur bleibenden Rötung oder Schütteln mit diesem in die Oxydform übergeführt. Will man in Thallothallisalzen nur das Oxydthallium bestimmen, so löst man bei Ggw. von etwas Salpetersäure in so viel h. W., dafs beim Erkalten alles gel. bleibt, und verfährt dann wie oben, filtriert aber so h. wie möglich. Bei der Halogenbestimmung soll man die Substanz mit konz. Silbernitratlsg. übergiefsen, mit Salpetersäure stark ansäuern, kochen, verdünnen und 24 Stunden stehen lassen. (Z. anorg. Ch. **24**. 321—68. 31/7. [29/5.] Berlin N. Wissenschaftliches chemisches Lab.)

RUFF.

Th. Schloesing, *Die Phosphorsäure in Gegenwart gesättigter Lösungen von Calciumdicarbonat.* Wenn einer mit Calciumdicarbonat gesättigten Lsg. freier CO_2 wenig freie *Phosphorsäure* zugesetzt wird, so wird, wie Vf. in Fortsetzung seiner Verss. über die Löslichkeit von Tricalciumphosphat findet, diese daraus zuerst in dem Mafse als *Tricalciumphosphat* gefällt, als der CO_2-Gehalt der Fl. sich vermindert. Dies gilt sowohl für bicarbonatreiche, wie für daran arme Fll. Das gefällte Phosphat ist krystallinisch und enthält über 50% Hydratwasser. Die zuletzt gelöst bleibende Menge Phosphorsäure entspricht der vom Verfasser in der früheren Mitteilung (S. 419) ermittelten Löslichkeit des Calciumtriphosphats in mit Calciumdicarbonat gesättigter Lsg. Ähnlich verhalten sich Lsgg., gesättigt mit *Magnesiumdicarbonat*. Bei gröfserem Zusatz von H_3PO_4, als dem Calciumdicarbonatgehalt entspricht, fällt neben Tri- auch Dicalciumphosphat ($CaHPO_4 + H_2O$), dessen Löslichkeit in reinem, in CO_2-haltigem u. in CO_2- u. dicarbonathaltigem W. Vf. gleichfalls ermittelt hat.

Diese Verhältnisse erklären einerseits das Verschwinden der dem Ackerboden als *Superphosphat* zugesetzten l. Phosphorsäure aus dem Bodenwasser, andererseits die Anreicherung des Phosphorsäuregehaltes gewisser Phosphatlager. Indem nämlich W., welches sich entsprechend seinem Gehalt an freier CO_2 mit Phosphorsäure gesättigt hat, in Berührung mit dem Calciumcarbonat des Bodens sich auch mit Calciumdicarbonat sättigt, wird Calciumtriphosphat abgeschieden infolge seiner geringen Löslichkeit in mit Dicarbonat gesättigten Lsgg. Um eine solche Umwandlung u. Wanderung der H_3PO_4 möglich zu machen, genügt schon der geringe CO_2-Gehalt der Atmosphäre. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 211—15. [23/7.*] Paris.) RUFF.

Eug. Demarçay, *Über das Spektrum des Radiums.* Vf. untersuchte ein von Frau CURIE hergestelltes, besonders reines *Radium*präparat (Chlorid) spektroskopisch. Abgesehen von den früher bereits konstatierten, jetzt viel stärker sichtbaren Linien (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 716; C. **1900**. I. 4) des Radiums, beobachtet Vf. auch das viel stärkere Auftreten zweier Banden, deren Maximum bei λ 4627,5, resp. 4455,2—4453,4 liegt. Die früher beobachtete Linie λ 4364,2 scheint dem Platin anzugehören, und auch λ 4600,3 ist nicht sicher. — Das Spektrum des Bariums trat nur schwach in seinen Hauptlinien auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 258 bis 259. [23/7.*].) RUFF.

B. Brauner, *Beitrag zur Chemie der seltenen Erden*, u.: *Über die Stellung der seltenen Erdmetalle im periodischen System.* Diese Vorträge enthalten gegenüber früheren Publikationen des Vf.'s (Proceedings Chem. Soc. **1897/98**. 70; C. **98**. I. 920) keinen wesentlich neuen Inhalt. Obgleich derselbe auf eine Anfrage MUTHMANN's hin Praseodym als einen „nicht absolut einheitlichen" Stoff bezeichnet, empfiehlt er, demselben eine Stelle im periodischen System einstweilen anzuweisen. Zur Bestimmung dieses Platzes bespricht er die Frage der Wertigkeit des Praseodyms. Dasselbe bildet drei Oxyde Pr_2O_3, Pr_3O_4, Pr_2O_5. Für die Wertigkeit maßgebend ist Pr_3O_4, ebenso bei Neodym Nd_3O_4, obgleich noch die Oxyde Nd_2O_3 und Nd_2O_5 existieren. Die achte Reihe des periodischen Systems wird dann:

Cs 133 Ba 137 La 138 Ce 140,0 Pr 140,8 Nd 143,6.

Im übrigen ist als charakteristische Hauptform für die Mehrzahl der seltenen Erden RX_3 zu betrachten, nur das Cer kann von den übrigen scharf getrennt werden, indem dasselbe in die höhere Form RX_4 übergeführt werden kann. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. und Ärzte **1899**. II. 131—33. [21/5.*] 71. Vers. zu München.) SOMMERFELDT.

Ch. Laurent, *Über ein Ammoniakchromosulfat.* Aus Chromosulfat und Ammoniumsulfat stellt Vf. im CO_2-Strom das Salz $CrSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$ dar. Das Salz bildet blaue Krystalle, unl. in A.; 100 Tle. W. l. bei 20° 55 Tle. des Salzes. An der Luft verwandelt es sich rasch in Chromisalz. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 111—12. 9/7. Rennes. Chem. Lab. der Fakulté des sciences.) FROMM.

Oechsner de Coninck, *Über organische Lösungen von Ferrichlorid.* Seine Verss. über die Zers. der Metallchloride durch Tierkohle fortsetzend, löste Vf. Ferrichlorid in 95%igem A., in Methylalkohol, Essigäther und Aceton, ließ diese Lsgg. einige Zeit stehen und filtrierte sie dann über Tierkohle. Die Vollständigkeit der Zers. ergab sich bei der Prüfung der Filtrate mit Ammoniumsulfid und Silbernitrat, von denen das erstere keine Fällung mehr gab. So fand Vf., daß W. selbst in sehr geringer Menge eine zersetzende Wirkung ausübt, die durch Tierkohle erhöht wird. Methylalkohol wirkt ebenso. Die organischen Lösungsmittel, welche weder W., noch Methylalkohol enthalten, lösen einfach das Eisensalz, u. es ist erst längere Belichtung nötig, um eine Zers. desselben herbeizuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 275—76. [23/7.*].) RUFF.

John Parry, *Krystallisation von Stahl und Eisen.* Der Vf. hält es für möglich, daſs Eisen bald amorph, bald krystallinisch erstarrt. (Chem. News **82**. 28. 20/7.)
BODLÄNDER.

F. W. Küster, *Über die elektrolytische Abscheidung von Metallgemischen.* Aus Versuchen, die TÖPFFER auf Veranlassung des Vf. angestellt hat, geht hervor, daſs aus gemischten Lsgg. von einfachen und von *komplexen Eisen- und Nickelsalzen* bei geringen Stromdichten das Eisen sich vor dem Nickel abscheidet, wie wohl das Nickel um 0,11 Volt edler ist als Eisen. Ähnliches zeigt sich bei der Elektrolyse gemischter Lsg. von Zink- und Eisensalzen, wo das Zink sich vor dem Eisen ausscheidet, wiewohl es doch viel unedler ist als dieses. Der Vf. führt diese Erscheinungen darauf zurück, daſs die Abscheidung der Metalle, die unedler sind als Wasserstoff, kein umkehrbarer Vorgang ist, daſs also die Reihenfolge der Metalle nach den Spannungen bei der Auflösung eine andere sein kann als nach den Spannungen bei der Abscheidung. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1899**. 124—28. 71. Versammlung zu München.) BODLÄNDER.

P. Kusnezow, *Über Hydrate des Manganjodürs* (cf. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 741; C. **99**. I. 246). Das Salz mit 6 Mol. Krystallw. wird durch Abkühlen der bei 0° gesättigten Lsg. auf —5° gewonnen. Zuerst scheiden sich kleine Blättchen der Verb. $MnJ_2 + 4H_2O$ aus, alsdann prismatische, farblose Säulen des Salzes $MnJ_2 + 6H_2O$. Letzteres zerfällt bei —2,7° in das Salz mit 4 Mol. Krystallw. und in die gesättigte Lsg. — Das Salz $MnJ_2 + 9H_2O$ wird dargestellt, wenn man eine Lsg. von entsprechender Konzentration auf —20,5° abkühlt. Die sich langsam ausscheidenden Täfelchen haben einen F. —9,3°; hierbei findet keine Ausscheidung von festem Prod. statt. Auch aus wasserärmeren Lsgg. läſst sich dieses Salz gewinnen, so aus einer Lsg. entsprechend $MnJ_2 + 8H_2O$ bei —20° durch Impfen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 290—97. 23/7. [11/3.] Kasan. Univ.-Lab.) LUTZ.

D. Dobroserdow, *Über die scheinbare Zersetzung des Nickelsulfats mit sieben Molekülen Krystallwasser am Licht.* Die Beobachtung von HAUER (Stgsber. Akad. Wiss. Wien II. **39**. 305), daſs $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ sich am Licht zers., konnte vom Vf. keineswegs bestätigt werden. Es liegt hier eine einfache Verwitterungserscheinung vor. Die Krystalle zeigen die gleichen Zersetzungserscheinungen sowohl am Licht, wie im Dunkeln, wenn in dem Aufbewahrungsgefäſs über den Krystallen viel freier Raum ist. Die Zers. tritt jedoch nicht ein, wenn die Krystalle sich in einem mit Wasserdampf gesättigten Raum befinden, auch bei starker Belichtung. Die Verwitterung tritt ebenfalls nicht ein, wenn man nach DRUCHAR (POGG. Ann. **13**. 304) ein mit Terpentin befeuchtetes Papier zu den Krystallen legt. Andererseits schützt das Aufbewahren in gelben Fläschchen oder im Dunkeln die Krystalle nicht vor der Veränderung, falls die obigen Bedingungen nicht eingehalten werden. Die Bemerkungen über die Veränderlichkeit des $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ am Licht in den verschiedensten Lehrbüchern, wie in DAMMER's „Handbuch der anorganischen Chemie", in VOGEL's „Handbuch der Photographie" etc. sind demnach unrichtig. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 300—1. 23/7. Kasan. Univ.-Lab.) LUTZ.

S. Lordkipanidse, *Über Verbindungen der Fluorüberuransäure.* Bei der Einw. von wss. H_2O_2 auf die Verb. $UO_2F_2 \cdot NaF$ bei 60—70° bildet sich eine *Verbindung von Überuransäure mit Fluornatrium*, $UO_4 \cdot NaF + 5H_2O$. Sie fällt aus der gelben Lsg. als gelber, körniger Nd. allmählich aus und verliert bei 100° 4 Mol. Krystallw. Beim Trocknen des Nd. über 100° tritt Zers. ein. — *Fluorüberuransaures Kalium*, $K_4U_4F_8O_{15} + 4H_2O$, entsteht bei der Einw. von überschüssigem H_2O_2 auf die Doppelverb. $UO_2F_2 \cdot 3KF$ als gelbes Pulver. Die Zus. des Salzes ist nach dem Vf. $3(UO_4 \cdot KF) + UO_2F_2 \cdot KF + 4H_2O$. Weder ein Überschuſs von KF, noch von H_2O_2

ändert die Zus. des Nd. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 283—87. 23/7. [10/3.] Odessa. Univ.-Lab.) LUTZ.

Frederick B. Power, *Merkurojodid.* Die Unters. ergab, daſs gefälltes *Merkurojodid* in seiner Zus. durchaus gleichartig und, wenn sorgfältig aufbewahrt, auch hinreichend beständig ist; auch die Resultate der bisherigen pharmazeutischen Verwendung sind befriedigend. Es dürfte deshalb die Anregung des Komitees von Canada gerechtfertigt sein, welches vorschlug, daſs das reine gelbe Jodid in den Anhang der Pharmakopöe für Indien und die Kolonien aufgenommen werde. (Pharm. Journ. [4] **11**. 86—87. [28/7.].) RUFF.

J. H. Gladstone, *Über die Einwirkung von Kupfer-Zinklegierungen auf Salpetersäure.* Gegen die von GALT u. BAKER benutzte Methode zur Bestimmung der Bildungswärme von Cu-Zn-Legierungen wendet sich Vf. Diese Autoren lösen nämlich ein gewisses Quantum von Kupfer u. Zink in einer bestimmten Menge HNO_3, und zwar einmal lediglich mechanisch gemengt als Pulver, zweitens als zu einer Legierung verschmolzen. Die Bildungswärme der Legierung ergiebt sich als Differenz beider Reaktionswärmen, doch nur in dem Fall, daſs die aus der Salpetersäure entstehenden Prodd. in beiden Fällen dieselben sind. Vf. weist nun nach, daſs dieselben thatsächlich nicht gleich sind. Auſser der Bildung der betreffenden Nitrate kommen als Nebenreaktionen in Betracht die B. von Stickstoffoxyd, Stickstoffdioxyd, salpetriger Säure und Ammoniak. Nur letztere beiden Substanzen werden näher verfolgt, doch hält Vf. es für sehr wahrscheinlich, daſs auch für die Entw. von NO_2 Legierungen andere Werte liefern, als bloſse Gemenge. Was die B. von Nitriten anlangt, so liefern Legierungen stets gröſsere Mengen derselben, als die entsprechenden Gemenge, das Umgekehrte ist der Fall in bezug auf B. von NH_3. Die genauen Versuchsergebnisse sind folgende:

Reaktionsprodukte, pro Gramm gelösten Stoffes berechnet.

Substanz		HNO_2	NH_3
Zn, rein		0,057	0,0164
Cu : Zn = 20,5 : 79,5 Gewichtsproz.	Konglomerat.	0,165	0,0275
	Legierung. .	0,185	0,0098
Cu : Zn = 38,38 : 61,62 Gewichtsproz.	Konglomerat.	0,270	0,0192
	Legierung. .	0,552	Spuren
Cu : Zn = 49,1 : 50,9 Gewichtsproz.	Konglomerat.	0,431	0,0130
	Legierung. .	0,568	Spuren
Cu : Zn = 65,8 : 33,5 Gewichtsproz.	Legierung. .	0,568	„
Cu : Zn = 73,5 : 26,5 Gewichtsproz.	Legierung. .	0,600	„
Cu, rein		0,605	„

Die Messungen GALT's und BAKER's sind wegen dieser Reaktionsverschiedenheiten korrektionsbedürftig. Es ist nun schwierig, durch direkte kalorimetrische Messungen dieses Korrektionsglied zu bestimmen. Vf. empfiehlt folgenden Weg: Die Wärmetönung bei Bildung einer jeden Zinkverb. übersteigt die für die entsprechende Kupferverbindung auftretende, um 753 cal. nach übereinstimmenden Angaben von THOMSEN und BERTHELOT; um diesen Betrag müſste theoretisch auch die Lösungswärme des Zn in HNO_3 diejenige des Cu übertreffen; die Differenz des thatsächlich beobachteten und theoretischen Überschusses giebt die gesuchte Korrektion. (Philos. Mag. [5] **50**. 231—38. August.) SOMMERFELDT.

D. Dobroserdow, *Über das Trihydrat des sauren Kadmiumjodids.* Das von BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **91**. 1024; C. **81**. 81) erhaltene $CdCl_2 \cdot$

$2HCl \cdot 7H_2O$ läfst die Existenz eines analogen Jodsalzes vermuten. Leitet man HJ durch ein auf 0° abgekühltes Gemisch von festem CdJ_2 und einer gesättigten Lsg. desselben, so entsteht allmählich eine dichte, dunkelbraune, starkrauchende Fl. Dieselbe scheidet bei —4,7° farblose Nadeln der *Verbindung* $CdHJ_3 \cdot 3H_2O$ aus, welche nur in einer Atmosphäre von HJ oder in der Mutterlauge beständig ist, an der Luft hingegen schnell in HJ und CdJ_2 zerfällt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 297—300. 23/7. [12/4.] Kasan. Univ.-Lab.) LUTZ.

Marcel Delépine, *Über die Reduktion des Wolframsäureanhydrids mit Zink. Darstellung von reinem Wolfram.* Beträchtliche Mengen von reinem Wolfram können in folgender Weise dargestellt werden. Ein Gemenge von WO_3 mit $1^1/_2$ Tln. pulv. Zn wird auf Rotglut mittels Kohlenfeuer erhitzt, bis das Zn nicht mehr destilliert. Hierbei entsteht eine schwarze, zerbrechliche M., welche aus W, ZnO u. wenig WO_3 besteht. Das ZnO wird mit HCl entfernt, durch Kochen mit NaOH das WO_3. Das zurückbleibende Prod. ist reines W mit einem Gehalt von 99,5—100%. Das reine W ist ein graues, schweres, an der Luft brennbares Pulver, D. 18,67—18,61. — Mit dem reinen Metall hat Vf. folgende thermochemische Daten ermittelt:

$W + O_2 = WO_2$ . .	+196,44 Cal. (konst. Vol.)	und +197,3 Cal. (konst. Druck)
$WO_2 + O = WO_3$	+64,9 „	„ „
$W + O_2 = WO_3$	$+2 \times 66{,}2$ „	„ „

Nach diesen Daten ist zur vollständigen Reduktion des WO_3 durch H eine nicht sehr hohe Temperatur nötig. Vf. stellte fest, dafs beim Reduzieren von WO_3, welches auf einem Verbrennungsofen in einem Glasrohr erhitzt wurde, mit H innerhalb 1—2 Stdn. der gesamte O abgegeben war. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 184 bis 187. [16/7.*].) HESSE.

Arthur Rosenheim, *Zur Kenntnis des Osmiums. II. Mitteilung.* Die angekündigte Fortsetzung der Unters. mufs wegen Schwierigkeit der Materialbeschaffung unterbleiben, und das folgende ist nur eine vorläufige Mitteilung. Natriumbisulfitlsg. im Überschufs mit reiner konz. Natriumosmiumchloridlsg. giebt beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle von *osmiumdichlorotetraschwefligsaurem Natrium*, $[OsCl_2(SO_3)_4]Na_6 + 10H_2O$. Bei gelinder Wärme entsteht aus Natriumosmiumchlorid u. Natriumsulfit *osmiumchlorpentaschwefligsaures Natrium*, $[OsCl(SO_3)_5]Na_7 + 6H_2O$, während in der Kälte Dichlorosalz entsteht. Natriumsulfit mit osmischwefligsaurem Natrium giebt in der Kälte *osmihexaschwefligsaures Natrium*, $[Os(SO_3)_6Na_8 + 3H_2O$, Kaliumosmiumchlorid giebt mit Kaliumbisulfit nach dem Eindunsten im Vakuum unter Entw. von SO_2 tiefbraune Krystalle, $[OsCl_4(SO_3)_4]K_6H_2$, was mit der WERNER'schen Regel nicht stimmt und nur empirische Formel ist. Die Krystallmessung von ARTHUR SACHS im mineralogischen Institut der Universität Breslau ergab: Monoklines System. a : b : c = 1,7243 : 1 : 1,1729; β = 105° 44'. Formen: a : 100 = $\infty P \bar{\infty}$; o = 111 = —P; o' = $\bar{1}11$ = P. S. STEINHÄUSER war Mitarbeiter im chemischen Teil der Arbeit. (Z. anorg. Ch. **24**. 420—24. 31/7. [11/6.] Berlin N. Wissenschaftliches chem. Lab.) RUFF.

Organische Chemie.

G. Boeris, *Krystallform des Tolans.* Im Anschlufs an die krystallographischen Bestimmungen von *Stilben*, *Dibenzyl* und *Azobenzol* (s. BRUNI und GORNI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**. I. 570, und GARELLI u. CALZOLARI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**. I. 579; C. **99**. II. 329. 330) hat Vf. das *Tolan*, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot C_6H_5$, untersucht. Wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich, ist dasselbe, dem

monoklinen Krystallsystem angehörend, sehr ähnlich den früher (l. c.) vom Vf. krystallographisch bestimmten Körpern:

	Axenverhältnis	Winkel
Tolan	a : b : c = 2,21081 : 1 : 1,35990	β = 64,59°
Stilben	a : b : c = 2,17015 : 1 : 1,40033	β = 65,54°
Dibenzyl	a : b : c = 2,08060 : 1 : 1,25217	β = 64,6°
Azobenzol	a : b : c = 2,10756 : 1 : 1,33123	β = 65,34°

(Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 382—83. [17/6.*].) ROTH.

Paul Sabatier und **J. B. Senderens**, *Einwirkung von reduziertem Nickel auf Acetylen* (vgl. S. 167. 240. 312). Bei der Einw. von Nickel auf Acetylen über 180° treten nebeneinander drei Rkk. auf: I. Lokale Zers. des Gases an den zum Glühen durch die entwickelte Wärme erhitzten nickelreichen Stellen unter B. von Kohle u. Wasserstoff nebst etwas Bzl. u. anderen aromatischen KW-stoffen. Falls das Nickel durch die ausgeschiedene Kohle zu verdünnt wird, tritt das Glühen an einer entfernteren, metallreicheren Region auf. — II. Hydrogenation eines Teiles des Acetylens infolge des beim Glühen entstehenden Wasserstoffs unter B. von vornehmlich mehr oder weniger kondensierten Methankohlenwasserstoffen. — III. Langsame Einw. des in der kohligen M. verbreiteten Nickels auf das Acetylen unter B. flüssiger Äthylen-, sowie Benzolkohlenwasserstoffe, als auch eines festen KW-stoffes, der analog oder vielleicht auch identisch mit Cupren. — Das Vorwiegen der einen oder der anderen Rk. wird durch die Art des Erhitzens bedingt. So bleibt Rk. III. fast ganz aus, wenn das Versuchsrohr nicht über 180° erhitzt wird. Dagegen tritt die hydrogenierende Wirkung in den Hintergrund, wenn das ganze Rohr zum Glühen gebracht wird; das unter diesen Bedingungen nach achtstündigem Glühen gesammelte Gas enthielt: Acetylen 7,9, Bzl. und Homologe 10,0, höhere Äthylenkohlenwasserstoffe 12,8, Äthylen 20,4, Äthan 15,6 u. Wasserstoff 33,4%. Wenn das Glühen besonders lebhaft an einer Stelle auftritt, so zeigt sich hauptsächlich die Zerstörung und Verkohlung; unter solchen Bedingungen haben anscheinend MOISSAN und MOUREU bei ihren Versa. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 1241; C. **96**. II. 78) gearbeitet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 187—90. [16/7.*].) ROTH.

A. Baschieri, *Über das Verhalten des Acetylens gegen einige Oxydationsmittel.* Bei der Einw. von Kaliumpermanganat, sowie von Chromsäure auf Acetylen, erhielt Vf. die von BERTHELOT beobachteten Prodd., darunter jedoch nie Essigsäure. Oxydation mit HNO_3, D. 1,52, lieferte einmal saure Prodd., unter diesen außer CO_2 hauptsächlich *Nitroform*, $CH(NO_2)_3$, daneben noch höhere kompliziertere SS., die zum Teil aus Bzl. in hellgelben Krystallen, F. 145—150°, gewonnen werden können, dabei aber zum Teil sich unter HCN-Entw. zers. Von den gleichzeitig entstehenden neutralen Oxydationsprodd. isolierte Vf. I. ein hellgelbes, aromatisch riechendes *Öl*, Kp_{15}. 92°, unl. in W., und II. einen in den gewöhnlichen Solvenzien, auch in W., l. festen *Körper* der Zus. $C_6H_4N_4O_8$, weiße bis gelbe Nadeln, F. 116—120°, dessen Natur bisher nicht aufgeklärt werden konnte. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 391—93. [17/6.*] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Carl Boettinger, *Zur Kenntnis der Glykolsäure und der Glyoxylsäure.* Die direkte Acetylierung der Glykolsäure und Glyoxylsäure ist bisher nicht geglückt. Beim Erhitzen mit etwas mehr als dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid am Steigrohr färbt sich die Lsg. bräunlichgelb. Sie wurde fraktioniert destilliert, das unter 235° Übergehende durch Erwärmen auf 50° von leicht flüchtigen Bestandteilen

befreit. Der Rückstand, D^{22}. 1,245, von rein saurem Geruch und Geschmack erwies sich als Glykologlykolsäure. Bei 235° beginnt trockene Dest., und es geht Glykolid, F. 78°, über. — Glyoxylsäure, in gleicher Weise mit Essigsäureanhydrid behandelt, zeigt im Destillat nur wieder Glyoxylsäure, welche somit destillierbar ist. Von Salzen wurden analysiert $C_2HKO_3 + H_2O$, $(C_2HO_3)_2Ba + 4H_2O$, $C_2H_2PbO_4$. (Chem.-Ztg. 24. 619—20. 25/7.) Woy.

J. Michailenko u. **W. Jaworski**, *Über die Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Bromisobuttersäureester und Ameisenester.* II. *Über die Einwirkung von Jodwasserstoff-, Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure auf die symmetrische Tetramethyl-β-oxyglutarsäure.* Bei der Einw. von starker HJ (D. 1,96) in zugeschmolzener Röhre auf die symmetrische Tetramethyl-β-oxyglutarsäure (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 466; C. **98**. II. 885) bei 130—135° erhält man als Nd. Krystalle der *symmetrischen Tetramethylglutarsäure* vom F. 185—186°; Ausbeute ca. 25%. Sie ist in k. W. wl., in h. W. l. — Das K-Salz, $K_2(C_9H_{14}O_4) + 2H_2O$, wird aus der S. und KOH hergestellt; lange, in W. ll. Prismen. — Das saure K-Salz, $K(C_9H_{15}O_4)$, bildet in W. ll., durchsichtige Nadeln. — Das Ba-Salz, $Ba(C_9H_{14}O_4) + 3H_2O$, aus S. + $Ba(OH)_2$ hergestellt, verliert, wie das Kaliumsalz, sein Krystallw. bei 120°. — Das saure Ba-Salz, $Ba(C_9H_{15}O_4)_2 + 2H_2O$ (?). — Das Silbersalz, aus S. und Ag_2CO_3 hergestellt, zers. sich beim Eindampfen der wss. Lsg. — Das Bleisalz, $Pb(C_9H_{14}O_4) + 2H_2O$, aus der S. und essigsaurem Blei dargestellt, bildet in W. wl. Nadeln und verliert das Krystallw. bei 140°. — Mit Acetylchlorid giebt die Tetramethylglutarsäure das *Anhydrid*, $CO(CH_3)_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2CO$ (O-Brücke), vom F. 86—87°. Mit p-Toluidin erhält man aus ihm das entsprechende *Amid*, $C_{11}H_{23}O_3N$, vom F. 157—158°.

Das nach der Abtrennung der symmetrischen Tetramethylglutarsäure nachbleibende Filtrat von HJ giebt nach Entfernung des letzteren ein Prod. vom F. 116 bis 120°. Dieses erweist sich als ein Gemisch zweier Verbb. der Formel $C_9H_{14}O_4$. Durch langwierige Krystallisation erhält man die eine vom F. 141—142° in reinem Zustande; die zweite, welche ungefähr einen F. 116° hat (?), konnte nicht rein erhalten werden. Beide geben weder ein Acetylderivat, noch ein saures Ba-Salz. Ihr neutrales Ba-Salz, $Ba(C_9H_{13}O_4)_2$, ist in W. ll. Aus ihren Verss. folgern die Vff., daſs die isomeren SS. einbasisch sind u. keine OH-Gruppe besitzen. — Mit dem gleichen Volum W. verdünnte oder auch konz. H_2SO_4 wirkt auf die symmetrische Tetramethyl-β-oxyglutarsäure gleichfalls unter B. der beiden isomeren Laktonsäuren. — HBr giebt die gleiche Wirkung wie HJ und H_2SO_4, nur ist das Gemisch der isomeren SS. in diesem Falle reiner, als in den beiden anderen. Ihre Affinitätskonstanten weisen auf gesättigte, einbasische SS. Für die *Laktonsäure* vom F. 141 bis 142° ist $K = 0{,}00128$, für die *Laktonsäure* vom F. 120—124° ist $K = 0{,}00150$. Bei der Hydratisierung dieser Verbb. durch Kochen mit KOH u. $Ba(OH)_2$ erhält man eine S., welche durchaus von der ursprünglichen β-Oxysäure verschieden ist u. sich beim Abscheiden aus den Salzen in die Laktonsäure zurückverwandelt. Das Ba-Salz, $Ba(C_9H_{14}O_5) + 3H_2O$, krystallisiert in verfilzten Fäden und verliert sein Krystallw. bei 140°. Aus allem diesem folgt, daſs bei der Einw. genannter Reagenzien auf die β-Oxysäuren eine isomere Umwandlung vor sich geht. Der Vf. hält die folgenden Formeln für die Laktonsäuren für wahrscheinlich (I. u. II.):

I. $COOH\cdot C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO$ (O-Brücke)

II. $HOOC\cdot C(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO$ (CH_2—O-Brücke).

Daſs die ursprüngliche Oxysäure die ihr zugeschriebene Strukturformel hat, wird durch Oxydation mittels Stickoxyde gezeigt. Hierbei entstehen, wie die Theorie er-

fordert, Dimethylmalonsäure u. Essigsäure. Letztere ist offenbar aus Isobuttersäure als Zwischenprod. entstanden. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 328—46. 23/7. [26/4.] Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

Henry L. Wheeler und **W. Murray Sanders**, *Über Carbamid-, Thiocarbamid-, Acylthiocarbamidimidoester und Carbamidamidine.* (Vorläufige Mitteilung.) Den Acylpseudocarbamid-, Acylpseudothiocarbamid- und Diacylpseudothiocarbamidestern isomere Verbb. erhält man durch Vereinigung von Isocyanaten, Senfölen u. Acylrhodaniden mit Imidoestern. So erhält man z. B. aus *Phenylisocyanat* und einem Imidoester nach der Gleichung:

$$C_6H_5C\lessdot^{NH}_{OR} + CONC_6H_5 = C_6H_5C\lessdot^{NCONHC_6H_5}_{OR}$$

ein Additionsprod., dafs Vf. *Carbamidimidoester* nennt. Durch Salzsäure werden diese Verbb. unter Verlust von Alkylchlorid in *Acylharnstoffe* verwandelt, z. B. obige Verbindung in $C_6H_5CO\cdot NHCONHC_6H_5$. Mit Anilin erwärmt, gehen sie in die kaum basischen *Carbamidamidine* über, z. B. obige Verb. in $C_6H_5C\lessdot^{N.CO.NH.C_6H_5}_{NH\cdot C_6H_5}$. Die *Senföle* reagieren mit den Imidoestern unter Bildung von *Thiocarbamidimidoestern*, $C_6H_5C\lessdot^{NCSNHC_6H_5}_{OR}$, welche sich in ihren Rkk. den entsprechenden O-Verbb. durchaus analog verhalten. *Acetyl-* und *Benzoylthiocyanat* reagieren mit den Imidoestern unter B. von *Acylthiocarbamidimidoestern*, welche, unbeständiger als die obigen, mit Anilin die entsprechenden Amidine, aber mit Salzsäure *Monoacylthiocarbamide*, $NH_2CSNH\cdot CO\cdot C_6H_5$, liefern.

Die Einw. von Phenylhydrazin auf Acylthiocarbamidimidoester führte nicht, wie erwartet, zu *Triazolen*, ebensowenig diejenige auf andere, eine Phenylgruppe enthaltende Harnstoffe, wohl aber reagiert nach Versa. von **Bayard Barnes** das *Carbäthoxythiourethan*, $C_2H_5O\cdot CONHCSOC_2H_5$, mit Phenylhydrazin leicht unter B. des entsprechenden *Triazolons* (I.) $C_6H_5N\lessdot^{OC—NH—C\cdot OC_2H_5}_{\quad\quad\quad\quad N}$, welches durch Kochen mit HCl in PINNER's Urazol übergeht.

Die Salze der Imidoester reagieren mit den Cyanaten nicht wie diejenigen der Amine unter B. vor Harnstoffen, sondern man erhält z. B. aus Benzimidoisobutylester mit Kaliumsulfocyanat eine Verb. $C_6H_5C\lessdot^{NH_2}_{SCN}_{OC_4H_9}$, welche sich nicht in den entsprechenden Thiocarbamidimidoester verwandeln läfst, sondern leicht in Isobutylbenzoat u. Ammoniumsulfocyanat zerfällt. Vff. halten es deshalb betreffs der Konstitution der Imidoester für wahrscheinlich, dafs sie nicht Ammoniumderivate sind, sondern sich von der Formel $R\cdot C(NH_2)(Cl)(OR)$ ableiten.

Phenylcarbamidimidoisobutylbenzoat, $C_6H_5\cdot C(OC_4H_9):(NCONHC_6H_5)$. F. 99 bis 100°. B. Aus Phenylisocyanat u. Benzimidoisobutylester; giebt mit HCl sehr leicht *Benzoylphenylharnstoff (Phenylacetylphenylharnstoff*, $C_6H_5CH_2\cdot CO\cdot NHCONHC_6H_5$, F. 166°), und mit Anilin *Benzenylphenylcarbamidphenylamidin*, $C_6H_5\cdot C(C_6H_5NH):(NCONHC_6H_5)$. F. 179—180°. — *Phenylthiocarbamidimidomethylbenzoat*, $C_6H_5\cdot C(OCH_3):(NCSNHC_6H_5)$. Aus Phenylsenföl und Benzimidomethylester. Tafeln, F. 132°, ll. in Bzl. und h. A. Giebt, mit HCl erwärmt, *Benzoylphenylthioharnstoff* u. mit p-Anisidin *Benzenylphenylthiocarbamid-p-anisylamidin*, $C_6H_5\cdot C(NHC_6H_4OCH_3):(NCSNHC_6H_5)$. Platten, wl. in Alkohol und Bzl.; F. 180°. — *Phenylthiocarbamidimidoäthylbenzoat*, $C_6H_5\cdot C(OC_2H_5):(NCSNHC_6H_5)$. Tafeln; F. 119°. — *Phenylthiocarbamidimidoisobutylbenzoat*, $C_6H_5\cdot C(OC_4H_9):(NCSNHC_6H_5)$. Tafeln; F. 125°. — *Benzenylphenylthiocarbamidphenylamidin*, $C_6H_5\cdot C(NHC_6H_5):(NCSNHC_6H_5)$. Blättchen; F. 151

bis 152°. — *Benzenylphenylthiocarbamid-β-naphtylamidin*, $C_6H_5 \cdot C(NHC_{10}H_7) : (NCSNHC_6H_5)$. Blättchen; F. 182—183°.

Acetylthiocarbamidimidoisobutylbenzoat, $C_6H_5 \cdot C(OC_4H_9) : (NCSNHCOCH_3)$. Nadeln; F. 125—126°; giebt mit HCl Acetylthioharnstoff. — *Benzoylthiocarbamidimidoäthylbenzoat*, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : (NCSNHCOC_6H_5)$. Nadeln; F. 131—132°; giebt mit HCl Benzoylthioharnstoff. — *Benzoylthiocarbamidimidoisobutylbenzoat*, $C_6H_5 \cdot C(OC_4H_9) : (NCSNHCOC_6H_5)$. Nadeln; F. 120°; giebt mit HCl Benzoylharnstoff u. mit Methyljodid ein *Additionsprodukt*, $C_6H_5 \cdot C(OC_4H_9) : (NCS(CH_3J) \cdot NHCOC_6H_5)$. Prismen; F. 204—205°. — *Benzenylbenzoylthiocarbamidphenylamidin*, $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot C_6H_5) : (NCSNHCOC_6H_5)$. Prismen; F. 145—146°. — *Benzenylbenzoylthiocarbamid-o-tolylamidin*, $C_6H_5 \cdot C(NHC_6H_4 \cdot CH_3) : (NCSNHCOC_6H_5)$. Prismen; F. 116—117°. — *Benzoylthiocarbamidimidomethylphenylacetat*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OC_2H_5) : (NCSNHCOC_6H_5)$. Nadeln aus A.; F. 140—141°; giebt mit HCl Benzoylthioharnstoff. — *Thiocyanat* des *Benzimidoisobutylesters*. Bildet sich aus den Komponenten. Nadeln, wl. in W., F. ca. 130°.

Verss. von **Bayard Barnes**. *1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolon* (I.). Nadeln; F. 150 bis 151°; wl. in W., l. in Alkalien; giebt, mit HCl u. A. gekocht, Urazol. — *Acetylphenylurethan*, $CH_3CO(C_6H_5)NCO \cdot OC_2H_5$. B. Aus Phenylurethan und Essigsäureanhydrid. Farbloses Öl. Kp. 142—143°. Phenylhydrazin giebt damit kein Triazolderivat, sondern entfernt die Acetylgruppe. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 365—78. Juli. [29/5.] New-Haven.) RUFF.

Benedikt Woringer, *Über die Dampfspannungen einer Reihe von Benzolkörpern.* Es wurden nach der statischen Methode für Abstände von 5 zu 5° die Dampfspannungen folgender KW-stoffe bestimmt: Benzol, Hexylen, Hexan, Toluol, Oktan, Äthylbenzol, p-Xylol, m-Xylol, o-Xylol, Isopropylbenzol, Propylbenzol, Dekan (Diamyl), Isobutylbenzol, Pseudocumol, Cymol und Mesitylen. Es nimmt die Differenz der Kp. gleichen Druckes irgend zweier Glieder einer homologen Reihe mit dem Druck zu, oder: die durch Eintritt einer Methylgruppe erzeugte Erhöhung des Kp. ist bei höheren Drucken gröfser als bei niederen. Die Prodd. der um einen konstanten Summanden zu vergröfsernden Differenzen der Siedetemperaturerhöhungen mit dem um einen anderen konstanten Summanden zu vergröfsernden Druck sind sämtlich gleich grofs. Die Dampfspannungskurven zweier homologer Substanzen verlaufen stets so, dafs die Differenzen der Siedetemperaturerhöhungen für gleiche Druckzunahme eine gleichseitige Hyperbel bilden. Je höher der Druck, je mehr nähern sich die Homologen dem DALTON'schen Gesetze, nach welchem die Differenzen der Kp. zweier homologer Stoffe bei allen Drucken gleich sind. Die Differenzen je zweier durch Eintritt von CH_2 bei gleichem Druck erzeugten Temperaturerhöhungen homologer Substanzen bilden arithmetische Reihen, die mit dem Druck zunehmen oder abnehmen. Die höheren Glieder einer homologen Reihe gehorchen dem DALTON'schen Gesetz besser als die niederen. Entstehen die homologen Reihen durch Verlängerung oder Verzweigung der Seitenketten des Benzols, so ist die Siedetemperaturerhöhung für ein CH_2 um so geringer, je gröfser das Molekulargewicht ist. Entstehen die homologen Verbb. durch Anfügen gleicher Radikale an den Benzolkern, so sind die dadurch erzeugten Siedetemperaturerhöhungen gleichen Druckes nahezu gleich. Sie nehmen mit dem Druck ab. Bei Ortsisomeren des Bzl. sieden diejenigen am höchsten, bei denen die beiden Substituenten am nächsten bei einander liegen; die symmetrischen Verbb. haben den niedrigsten Kp. Dies gilt wie für den Normaldruck auch für niedere Drucke. Von isologen Verbb. sind bei allen Drucken die aromatischen schwerer flüchtig als die Methanderivate; von diesen die gesättigteren schwerer als die weniger gesättigten; von den aromatischen Verbb. sieden diejenigen am höchsten, die die meisten Seitenketten haben. (Z. physik. Ch. **34**. 257—89. 31/7. Berlin. II. Chem. Inst.) BODLÄNDER.

G. Bruni u. **P. Berti**, *Über das Verhalten der in Ameisensäure gelösten Nitroderivate.* II. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 273; C. **1900**. I. 1258.) Um die Frage zu entscheiden, ob die Ggw. eines beweglichen H-Atoms im Molekül erforderlich ist für die Dissociation einer Verb., haben Vff. das kryoskopische, resp. ebullioskopische Verhalten von *Trinitro-p-xylol*, $C_6H(CH_3)_2^{1,4}(NO_2)_3^{2,3,5}$, *Dinitro-* und *Trinitromesitylen*, $C_6H(CH_3)_3^{1,3,5}(NO_2)_2^{2,4}$ und $C_6(CH_3)_3^{1,3,5}(NO_2)_3^{2,4,6}$, studiert. Das Trinitro-p-xylol erwies sich ziemlich stark dissociiert in Ameisensäure, das Molekulargewicht ergab sich kryoskopisch zu 142 statt 241. Ebullioskopische Bestimmungen mit den in k. Ameisensäure fast unl. Nitromesitylenverbb. bestätigten die Annahme, daſs aromatische Nitroverbb. in Ameisensäure nur bei Ggw. eines beweglichen H-Atoms im Benzolkern dissociiert sind. Das Molekulargewicht von Dinitromesitylen wurde zu 144—163 (Theorie 210), das von Trinitromesitylen zu 241—247,6 (Theorie 255) gefunden. Die bisher noch unbekannte ebullioskopische Konstante der Ameisensäure wurde mittels Benzoësäure u. β-Naphtol zu 34 bestimmt. *1,3,5-Trinitrobenzol* und *2,4,6-Trinitroanisol* zeigten sich auch in der Siedehitze in ameisensauren Lsgg. stark dissociiert. — Das abweichende Verhalten des Trinitromesitylens steht in Übereinstimmung mit seinen sonstigen chemischen u. physikalischen Eigenschaften. So werden seine farblosen Lsgg. in Ameisensäure durch W. nicht gelb gefärbt, ebenso verändern sich nicht seine alkoh. Lsgg. auf Zusatz von KOH oder alkoh. NH_3. Die früher (l. c.) versuchte Erklärung der Dissociation der Nitroverbb. durch Annahme von Additionsprodd. derselben mit Ameisensäure lassen Vff. auf Grund des eingehenden Studiums des kryoskopischen Verhaltens von o-Chlornitrobenzol in Ameisensäure fallen und enthalten sich vorläufig jedes weiteren Vers., diese Dissociationserscheinungen zu erläutern. Die Anzahl der Nitrogruppen scheint keinen besonderen Einfluſs auf den Dissociationsgrad auszuüben; ebenso wie die Einführung neuer Nitrogruppen wirkt auf denselben der Eintritt anderer negativer Gruppen, so daſs beispielsweise kein groſser Unterschied im kryoskopischen Verhalten zwischen den Polynitro- und den Chlornitrobenzolen sich zeigt. So wurden für o-, m- u. p-Chlornitrobenzol die Werte 127—143, bezw. 116—134, bezw. 117—120 (Theorie 157,5), für o-Nitrobenzoësäure 119—129 (Theorie 167), für die entsprechenden m- und p-Verbb. 145,5, bezw. 103, für die drei Nitrobenzoësäuremethylester 116—145, 117—122 und 138—141 (Theorie 181) gefunden. — Die Arbeit enthält noch in graphischer und tabellarischer Form die bei der Bestimmung der Erstarrungskurve der Gemische von o-Chlornitrobenzol und Ameisensäure gefundenen Konstanten unter genauer Angabe der verwandten Gewichtsmengen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 393 bis 400. [17/6.*] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

G. Favrel, *Einwirkung der durch Säureradikale substituierten Cyanessigsäureester auf das Diazobenzolchlorid und auf das Tetrazodiphenylchlorid.* In Fortsetzung früherer Verss. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 844; **127**. 116; C. **96**. I. 1106; **98**. II. 479) hat Vf. auf Diazo-, resp. Bisdiazochloride die *Äthylester* der *Acetyl-*, *Propionyl-*, *Isobutyryl-*, *Isovaleryl-* und *Benzoylcyanessigsäure* wirken lassen. Dabei entstehen unter Abspaltung der betreffenden SS., wie Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure etc., mit beispielsweise Diazobenzolchlorid die entsprechenden *Benzolazocyanessigsäureäthylester* in zwei Modifikationen (vergl. HALLER, C. r. d. l'Acad. des sciences **106**. 1171; **116**. 714). Die Rk. verläuft z. B. beim Acetylcyanessigsäureäthylester und Diazobenzolchlorid entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5N:N\cdot OH + CH_3\cdot CO\cdot CH{<}^{CN}_{CO_2C_2H_5} = C_2H_4O_2 + C_6H_5N{=}^{N}_{H}C{<}^{CN}_{CO_2C_2H_5}$$

und lieſs sich die Abspaltung der Essigsäure direkt nachweisen. — Einen ganz analogen Verlauf nimmt die Rk. zwischen Tetrazodiphenylchlorid und Acetyl-(Propio-

nyl etc.)cyanessigsäureäthylester, doch treten anscheinend sekundäre Nebenrkk. auf. Es gelang daher nur bei Anwendung des Acetyl- und des Isobutyrylcyanessigsäureäthylesters auf das Tetrazodiphenylchlorid, den *Diphenylhydrazoncyanessigsäureäthylester* in reinem Zustande zu isolieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 190—92.]16/7.*] Nancy. École de Pharm.) ROTH.

Franz Feist, *Notiz über Hydrazone und Osazone aus p-Nitrophenylhydrazin. Furfurol-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{11}H_9O_3N_3$. Hellrother Nd., resp. Krystalle (aus A.), F. 127°; in NaOH mit himbeerrotvioletter Farbe löslich. — *α-Methylfurfurol-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{12}H_{11}O_3N_3$. Rubinrotes Pulver (aus sehr verd. A.), F. 130°; NaOH löst mit kirschroter Farbe. — *Lävulinsäure-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{11}H_{13}O_4N_3$. Hellgelbe, glänzende Nädelchen (aus A.), F. 174—175°. — *p-Nitrophenylrhamnosazon*, $C_{12}H_{20}O_7N_6$. Mkr. zinnoberrote, getrocknet dunkelbraunrote Nädelchen (aus A.), F. 208° (Aufschäumen); löst sich in NaOH mit tief blauer Farbe, die bei schwachem Erwärmen dunkelviolett wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2098—99. 23/7. [9/6.] Zürich. Eidgen. Polytech.) HELLE.

F. Krafft, *Über Reindarstellung aromatischer Sulfosäuren.* Durch Dest. im Vakuum des Kathodenlichtes nach sorgfältigem Trocknen wurde rein dargestellt *Benzolsulfosäure*, F. 65—66°, p-Toluolsulfosäure und Brombenzolsulfosäure. Auch manche Naphtalinsulfosäurederivate sind im grofsen Vakuum unzersetzt flüchtig. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1899**. II. 136. [21/9.* 1899.] 71. Versamml. zu München.) BODLÄNDER.

P. Petrenko-Kritschenko und **F. Kasanezki**, *Zur Kenntnis der Ketoxime.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 287—90. — C. **1900**. I. 974.) LUTZ.

P. Grigorowitsch, *Über die Synthese der α-Methyl-β-p-isopropylphenyläthylenmilchsäure.* Bei der Einw. eines Gemisches von α-Brompropionester und Zink auf p-Cuminaldehyd gelangt man zur *α-Methyl-β-p-isopropylphenyläthylenmilchsäure*, $C_6H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$, indem das Reaktionsprod. mit W. und H_2SO_4 zersetzt, mit Ä. extrahiert und der erhaltene Ester der Oxysäure mit einer 15%ig. Lsg. von NaOH verseift wird. Die frisch dargestellte S. bildet eine leimartige M., welche allmählich in Krystalle vom F. 123° übergeht. Diese sind in W. und Bzl., PAe. wl., l. in A. und Ä. — Hergestellt wurden das Li-, K-, Na-, Ca-, Ba-Salz der S. Das Natriumsalz, $Na(C_{12}H_{17}O_3) + 2^1/_2H_2O$, bildet schuppenförmige Kryställchen. — Das Bariumsalz, $Ba(C_{12}H_{17}O_3)_2 + 4H_2O$, wird durch Sättigen der freien S. mit $BaCO_3$ erhalten. In W. wl., in A. l. — Das Calciumsalz, $Ca(C_{12}H_{17}O_3)_2 + 3^1/_2H_2O$, ist dem vorigen ähnlich.

Bei der Dest. der S. mit H_2SO_4 (1 : 4) erhält man das *Allyl-p-isopropylbenzol.* JH wirkt auf die S. bei 100° (5—6 Stunden) unter B. von *α-Methyl-β-p-isopropylphenylakrylsäure*, $C_6H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOH$, also unter Entziehung eines Moleküls W., ein. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 324—27. 23/7. [10/3.] Kiew. Univ.-Laboratorium.) LUTZ.

Ernest J. Parry, *Notizen zum Sandelholzöl.* Vf. legt dar, dafs der im *Sandelholzöl* enthaltene A. komplexer Natur ist, und dafs keine der bisher erfolgten Unterss. irgend eine einheitliche chemische Verb. aus demselben zu Tage gefördert hat. Vf. konnte mit Phenylisocyanat eine krystallinische Verb. (F. 237°) isolieren, hat dieselbe aber nicht weiter untersucht. (Pharm. Journ. [4] **11**. 97—98. [28/7.].) RUFF.

A. Tschirch und **G. Weigel**, *Untersuchungen über die Sekrete.* 31. *Über den Harzbalsam von Larix decidua (Lärchenterpentin).* Den Unterss. wird ein „Bericht aus Linz über den in Tirol üblichen Vorgang bei der Gewinnung des venetianischen Terpentins", sowie ein solcher „über die Terpentingewinnung in Italienisch-Tirol" vorausgeschickt.

Die zur Unters. vorliegenden Proben Lärchenterpentin besafsen D. 1,1850; Gehalt an Methoxyl konnte mittels des ZEISSEL'schen Verf. nicht nachgewiesen werden. Die Säurezahl schwankte zwischen 68,6—72,8, die Verseifungszahl zwischen 128,8—145,6; die Säurezahl wurde durch direkte Titration und Zurücktitrieren, die Verseifungszahl auf k. und h. Wege ermittelt. Mit KOH zusammengebracht, vermochte der Lärchenterpentin beim längeren Stehen oder Erhitzen auf dem Wasserbade ca. die doppelte Menge Kali zu binden, als bei der direkten Titration. — Zur Isolierung der Bernsteinsäure, die sich nach einigen Angaben in geringer Mengen im Lärchenterpentin findet, bedienten sich Vff. der trockenen Dest. Die Ausbeute an Bernsteinsäure betrug aus 75 g Balsam höchstens 0,1 g. — Der im Lärchenterpentin vorkommende Bitterstoff geht beim Extrahieren mit h. W. in Lsg.; er zers. sich aber beim Konzentrieren der wss. Lsg. und scheidet einen in W. unl. braunen Körper ab. Der Bitterstoff liefs sich aus der von den Zersetzungsprodd. abfiltrierten Lsg. nicht krystallinisch erhalten, doch gab diese Lsg. die für Bitterstoffe charakteristischen Rkk. Es gelang nicht, Glucose als Spaltungsprod. darin nachzuweisen.

Für die Untersuchung des Harzkörpers kam die fraktionierte Ausschüttelung mit 1%iger Sodalsg. zur Anwendung. Schon bei der 4. oder 5. Ausschüttelung kann man durch Zerlegen derselben mittels HCl eine reine Harzsäureabscheidung erhalten, u. nur die wenigen ersten, rötlich gefärbten Ndd. brauchten durch wiederholtes Auflösen in Ä. und Ausschütteln gereinigt zu werden. Dabei gelang es, eine kleine Menge des die Färbung verursachenden Farbstoffes zu erlangen. Derselbe ist wahrscheinlich ein Phlobaphenfarbstoff, der sich im Holz und in der Rinde der Lärche findet. Man erhält nach obigem Verf. in Ä. gel. das äth. Öl und den bei gewöhnlicher Temperatur gegen Kali indifferenten Harzkörper. Beide lassen sich durch Dest. mit Wasserdampf voneinander trennen. Der dabei zurückbleibende Harzkörper gab keine weiteren verseifbaren Bestandteile ab und charakterisierte sich dadurch als Resen. Diese Thatsache bereits läfst auf Ggw. von Estern im Lärchenterpentin schliefsen und die höheren Verseifungszahlen auf andere Umstände zurückführen.

Die durch Zers. der Sodaausschüttelungen mittels verd. HCl erhaltene Rohsäure findet sich im Lärchenterpentin zu ca. 60%; sie bildet im trockenen Zustande ein weifses, amorphes Pulver, das sich in der Wärme bräunt und unter 100° schmilzt. In konz. Lauge ist die Harzsäure unl. Bestimmungen der Säure- und Verseifungszahlen zeigten, dafs es die Harzsäure selbst ist, die durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Kali bei der direkten Titration u. beim längeren Verseifen in der Kälte oder Wärme die Differenzen der obigen Zahlen hervorruft. Die Cholesterinreaktionen verliefen bei der Rohsäure wie folgt: 1. LIEBERMANN's Rk.: rot, violett, blau, bräunlich, gelbgrün; — 2. SALKOWSKI-HESSE's Rk.: Chlf. farblos-schwachgelblich; — 3. SALKOWSKI's Rk.: Tropfenfärbung des Chlf. in der Porzellanschale nicht bemerkbar; — 4. MACH's Rk.: Rückstand graugrün mit graublauem Schein.

Laricinolsäure wurde aus den Auflsgg. der Rohsäure in A. erhalten; der Gehalt des Lärchenterpentins an dieser krystallin. S. beläuft sich auf ca. 2,5—3%; bei der Darst. erlitt ein Teil Zers. durch Zutritt von Licht und Luft zur alkoh. Säurelsg.; F. nicht über 147—148°; bei 135—136° sintert sie zusammen. Sie ist l. in Ä., A., Holzgeist, Amylalkohol, Chlf., Aceton, Eg., PAe., Bzl. etc. Die alkoh. Lsg. zeigt schwach saure Rk. Die optische Aktivität der Laricinolsäure geht wahrscheinlich bei ihrer Darst. durch Behandeln mit Alkalien u. verd. S. verloren. Die Cholesterinrkk. der Laricinolsäure verliefen: 1. LIEBERMANN's Rk.: kirschrot, violett, blau, stumpfrot, hellbraun, olivgrünlich; — 2. SALKOWSKI-HESSE's Rk.: farblos. H_2SO_4 braungelb mit Fluoreszenz; — 3. SALKOWSKI's Rk.: Tropfenfärbung des Chlf. tritt nicht ein; — 4. MACH's Rk.: Rückstand violettrot, olivgrün. (Forts. folgt.) (Arch. der Pharm. **238**. 387—400. 25/7. [13/6.] Bern. Pharm. Inst.) PROSKAUER.

E. Wightman Bell, *British Guiana Copaivabalsam.* Dieser *Copaivabalsam* entspricht, abgesehen von der optischen Drehung seines äth. Öles ($\alpha = -9°$ im 100 mm-Rohr), in allen Eigenschaften u. Rkk. dem Balsam der British Pharmacopoeia, scheint in mancher Hinsicht sogar noch reiner zu sein. (Pharm. Journ. [4] **11**. 98. [28/7.] London.) RUFF.

E. Wightman Bell, *Copaivabalsam.* Vf. hat im Anschluſs an die vorhergehende Mitteilung eine Reihe von Balsamen des Handels untersucht, um die Anforderungen der British Pharmacopoeia daran zu prüfen, u. schlägt auf Grund seiner Resultate vor, daſs 1. eine bestimmte Vorschrift zur Bestimmung des prozentualen Ölgehaltes gegeben werde — am besten diejenige des Eindampfens bei 100°, 2. daſs die Zahlen für die optische Drehung des äth. Öles erniedrigt werden, und 3. daſs eine Titration des Oleoresins eingeführt und ein „Harzfaktor" hinzugefügt werde. (Pharm. Journ. [4] **11**. 98—99. [28/7.] London.) RUFF.

Franz Feist, *Ursprung und gegenseitige Beziehungen der Strophanthusglucoside.* (2. Abhandlung über Strophantin und Strophantidin.) Die Ursache, weshalb die im Handel vorhandenen Strophanthustinkturen so sehr verschieden, zum Teil gar nicht wirken und daher bei den Ärzten in Miſskredit gekommen sind, ist zum Teil darin zu suchen, daſs die zur Bereitung der Tinktur dienenden Samen — zulässig sind die hellgrünen Samen von Strophantus Kombé Ol. und die braunen von Str. hispidus DC. — nicht immer von diesen beiden Arten stammen, sondern daſs sie auch grün oder braun gefärbte Samen anderer Strophantusarten beigemischt enthalten, u. daſs sich unter diesen glucosidhaltige und glucosidfreie finden. Weit wichtiger jedoch als die Thatsache, daſs zur Bereitung der Tinktur sowohl strophantinhaltige als auch strophantinfreie Samen benutzt werden, ist der Umstand, daſs (abgesehen vom Ouabaïn aus Str. glaber) in den Strophantussamen zwei Glucoside existieren, die sowohl chemisch als auch toxisch verschieden sind. Das FRASER-(FEIST)'sche Strophantin ist in den grünen Samen von Str. Kombé enthalten, ob auch in anderen Str.-Arten ist noch nicht ermittelt; in wasserfreiem Zustande entspricht es der Formel $C_{40}H_{66}O_{19}$. Das von ARNAUD und später von KOHN und KULISCH beschriebene Glucosid, das künftig als Pseudo-(ψ)-strophantin vom ersten unterschieden werden soll, ist dagegen sicher in mehreren Arten vorhanden; in seiner Zus. unterscheidet es sich vom Strophantin, wenn man die Analysenwerte auf die C-Atomzahl des letzteren, C_{40}, berechnet, durch einen Mindergehalt von 3 Mol. H_2O. Beide Verbb. enthalten eine Methoxylgruppe, doch findet sich diese nach der Hydrolyse beim Strophantin im Kohlehydratspaltstück wieder, während sie beim Pseudostrophantin im Pseudostrophantidin bleibt. Strophantin und Pseudostrophantin unterscheiden sich ferner im F., der optischen Drehkraft und durch die Farbenrk. (grün, resp. rot) mit konz. H_2SO_4. Auch bei der Hydrolyse mit SS. verhalten sie sich verschieden, Strophantin wird bei langsamem Erwärmen mit nur 0,5%ig. HCl schon bei 70° gespalten, Pseudostrophantin muſs dagegen mit weit stärkerer S. (2,4% HCl nach KOHN) bis zum Sieden erhitzt werden, ehe es zerlegt wird. In bezug auf die physiologische Wirkung hat sich das merkwürdige Resultat ergeben, daſs Pseudostrophantin, subkutan appliziert, fast doppelt so stark wirkt, als das etwa drei- bis viermal so teure Strophantin. Es ist daher durchaus notwendig, daſs in Zukunft die beiden Herzgifte, sowohl im Handel als auch in der Pharmakopöe streng auseinander gehalten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2063—69. 23/7. [9/6.] Zürich. Eidgenöss. Polytechn.) HELLE.

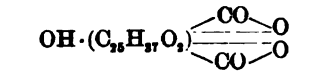
Franz Feist, *Strophantin und Strophantidin.* (3. Abhandlung.) Als *Strophantin* bezeichnet Vf. das zuerst von FRASER beschriebene u. chemisch charakterisierte Glucosid aus den Samen von Strophantus Kombé, für dessen hydrolytisches Spaltungsprod. er den schon von FRASER benutzten Namen *Strophantidin* beibehält. Dagegen benutzt er für das von ARNAUD und später von KOHN und KULISCH iso-

lierte Glucosid, mit welchem Strophantin-MERCK identisch ist, die Bezeichnung *Pseudo-(ψ)-strophantin* und nennt dessen Spaltungsprodukt dementsprechend *Pseudostrophantidin*.

Dem Strophantin im wasserfreien Zustande kommt die Formel $C_{40}H_{66}O_{19}$, die durch Erforschung der Veränderungen des Strophantidins in mehreren Reaktionsreihen erschlossen wurde, zu. Bei der Hydrolyse zerfällt es schon bei 70—75° in Strophantidin und ein Kohlehydrat (s. folgendes Ref.) entsprechend der Gleichung:

$$C_{40}H_{66}O_{19} = (C_{27}H_{38}O_7 + 2H_2O) + C_{13}H_{24}O_{10}.$$

Die Formel $C_{27}H_{38}O_7$ des Strophantidins stützt sich außer auf die Analysendaten, besonders auch des wasserfreien Strophantidins aus der Methylalkoholverb. desselben, auf das Verhalten des Strophantidins gegen Barytwasser, resp. gegen Alkalien (die dabei entstehenden Derivate enthalten noch das intakte Kohlenstoffskelett des Strophantidins), sowie auf die Oxydation des Strophantidins mittels $KMnO_4$, wobei es eine Säure mit gleicher Anzahl von C-Atomen liefert. Stark eingreifende Rkk., wie Zinkstaubdest. und Erhitzen mit HJ, bewirken vollständigen Zerfall, u. die Oxydation mit CrO_3 hat bisher lediglich Benzoësäure geliefert. Die Strophantidinformel läßt sich daher zur Zeit nur in nebenstehendes Schema auflösen; höchstwahrscheinlich gehören die beiden O-Atome des Kernes ($C_{25}H_{37}O_2$) auch Hydroxylgruppen an, außerdem muß derselbe mindestens einen Benzolkern und die Gruppe CH : CH enthalten, die bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in das C(OH)·C(OH) der Strophantsäure übergeht.



Strophantin, $C_{40}H_{66}O_{19} + 3H_2O$. Besitzt die Fähigkeit, mehrere Hydrate zu bilden; beim Trocknen verliert es das Krystallwasser nicht völlig, ohne anzufangen, sich zu zers., und zieht dann begierig wieder Feuchtigkeit an, so daß aus den Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen die Bruttoformel des Glucosids, wasserfrei $C_{40}H_{66}O_{19}$, nicht mit genügender Sicherheit hervorgeht. F. (getrocknet) 170°. $[\alpha]_D$ = +10,12° (5,432%ige wss. Lsg.). Giebt mit konz. H_2SO_4 sofort tiefsmaragdgrüne Färbung, die an der Luft mißfarbig wird; reduziert FEHLING'sche Lsg. selbst nicht in der Wärme. Liefert, mit 0,5%ig. HCl bei 70—75° hydrolysiert, *Strophantidin(hydrat)*, $C_{27}H_{38}O_7$ (+ $2^1/_2H_2O$), das ebenso wie das Strophantin beim Erwärmen das W. nicht gänzlich (bis auf etwa $^1/_2$ Mol.) verliert und dann sehr hygroskopisch ist. Glänzende, zu strahligen Krystallwarzen vereinigte, monokline (RIVA) Prismen (aus Methylalkohol), F. 169—170° (Aufschäumen bei 176°), erstarrt und schm. dann wieder bei 232°, ll. in A., Aceton, Eg., wl. in Ä., Chlf., Bzl., unl. in Eg. $[\alpha]_D$ = +45,45° (0,5043 g Substanz in Methylalkohol zu 25 ccm gel.). Bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol geht es in farblose, glänzende Einzelkrystalle der Verb. $C_{27}H_{38}O_7 + CH_3OH$, F. 229,5—230°, über, die an der Luft schnell verwittern und, bei 100° getrocknet, die Zus. $C_{27}H_{38}O_7$ besitzen, F. 235°; die alkoh. Mutterlauge hinterläßt beim Eindunsten einen hellen, glasartigen, zu einem weißen Pulver, F. 150—152° (bei 90° getrocknet), zerreiblichen, in NH_3, sowie Barytwasser l. Rückstand, in dem vermutlich eine durch Addition von CH_3OH unter Sprengung eines der Laktonringe des Strophantidins entstehende Verb. vorliegt. Strophantidin reagiert mit Benzoylchlorid und Benzolsulfonchlorid (F. des Benzolsulfoderivates 163°), enthält also Hydroxylgruppen; Acetylgruppen ließen sich, obwohl Strophantidin bei der Oxydation u. A. Essigsäure liefert, nicht nachweisen.

Das neutrale, in W., Soda u. NaOH unl. Strophantidin löst sich beim Kochen mit Barytwasser oder Alkali; dabei findet aber nicht, wie früher angenommen wurde, Verseifung, sondern Addition von Baryt oder Alkali unter B. von Salzen einer zweibasischen S., der *Strophantidinsäure*, $C_{27}H_{42}O_9$, resp. $C_{27}H_{40}O_8$, statt, die bei vorsichtigem Ansäuern der alkal. Fll. als solche in der Lsg. enthalten ist, beim

Kochen aber sich als mit dem Strophantidin gleich zusammengesetztes Lakton, $C_{27}H_{38}O_7 + {}^1/_2H_2O$, *Strophantidinsäurelakton* [die früher beschriebene Verbindung $(C_7H_{10}O_2)_x$] — atlasglänzende Schuppen (aus absol. A.), F. 243°; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist rotgelb, umsieht sich jedoch bald mit sattgrünem Ring, W. fällt alsdann grünblaue Flocken — abscheidet. Durch anhaltendes erneutes Kochen mit Barytwasser geht dieses Lakton unter Abspaltung zweier Moll. H_2O in eine gleichfalls schon beschriebene amorphe gelbe (Bildung eines Xanthonringes?) Verb., $C_{27}H_{34}O_5$ $(+ {}^1/_2H_2O)$ — früher $C_{24}H_{30}O_5$ formuliert —, getrocknet Zers. bei 345° ohne zu schm., das *Anhydrostrophantidinsäurelakton* über. Beide Verbb., das Strophantidin- und Anhydrostrophantidinsäurelakton entstehen auch beim Behandeln des Strophantidins mit Alkali, doch überwiegt dabei leicht die B. des gelben Reaktionsproduktes. Läfst man k. alkoh. Lsgg. von Alkalien auf Strophantidin einwirken, so erhält man aufser den beiden genannten Verbb. leicht lösl., der Formel $C_{26}H_{38}O_6$ entsprechende Nebenprodd., die sich durch Abspaltung von CO aus $C_{27}H_{38}O_7$ bilden, aber nicht näher untersucht worden sind.

Strophantidin entfärbt in Sodalsg. $KMnO_4$ nur sehr langsam, reduziert es dagegen glatt in alkal. Lsg., wobei Zerfall bis zur Oxal- und Essigsäure stattfinden kann. Bei vorsichtig geleiteter Oxydation gelingt es jedoch, den gröfseren Teil des Strophantidins in eine zweibasische S., die *Strophantsäure*, $C_{27}H_{38}O_9$, Krystalle (aus verd. A.), F. 260,8° (Zers.), überzuführen; aus einer angesäuerten konz. Na-Salzlsg. scheidet sie sich in Warzen ab neben einem in Nädelchen krystallisierenden Monohydrat, $C_{27}H_{40}O_{10}$, das bei 190,7° schm. Die Salze der Strophantsäure — die übrigens auch durch Oxydation des Strophantidinsäurelaktons mittels $KMnO_4$ entsteht und weder mit Natron, Barythydrat, noch Soda scharf titrierbar ist — leiten sich vom Dihydrat, $C_{27}H_{42}O_{11}$, ab. Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{27}H_{40}O_{11} + H_2O$ (vakuumtrocken), weifser, lichtbeständiger, in w. W. unter teilweiser Zers. zwl. Nd. — Vf. setzt die Unters. fort. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2069—90. 23/7. [9/6.] Zürich. Eidgenössisches Polytechnikum.) HELLE.

Franz Feist, *Über den Spaltzucker des Strophantins.* (4. Abhandl. über Strophantin u. Strophantidin.) Aus dem bei der Hydrolyse des Strophantins abfallenden salzsauren Filtrate des Strophantidins hinterbleibt nach Entfernung der HCl mittels Ag_2O beim Eindampfen im Vakuum ein brauner Sirup, aus dem sich ein festes, all., nicht direkt reduzierendes und nicht gärfähiges, mit Phenylhydrazin nicht kondensierbares Kohlehydrat, $C_{12}H_{24}O_{10}$, F. 207° (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 537; C. **98**. I. 947) abscheiden läfst. Eine neuerdings ausgeführte eingehendere Unters. desselben hat ergeben, dafs darin eine Methoxylgruppe enthalten ist; bei der Dest. mit H_2SO_4 unter geeigneten Bedingungen liefert es im Destillat Methylfurfurol und im Destillationsrückstande Lävulinsäure, und, wie früher schon (a. a. O.) beobachtet, bei der Oxydation mittels HNO_3 weder Zucker-, noch Schleimsäure, sondern nur Oxalsäure. Da es bei der Hydrolyse gemäfs der Gleichung:

$$C_{12}H_{24}O_{10} + 2H_2O = CH_3OH + C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_5$$

in Methylalkohol, eine Hexose — höchst wahrscheinlich d-Mannose — und eine Methylpentose — Rhamnose — zerfällt (die beide auch in dem sirupösen Prod. enthalten sind, aus dem die Verb. $C_{12}H_{24}O_{10}$ auskrystallisiert), so dürfte es als der Methyläther einer (nicht isolierten) Biose, $C_{12}H_{22}O_{10}$ — der Strophantobiose — aufzufassen sein, die aus einem Hexose- u. einem Methylpentoserest aufgebaut ist. An welchem Monoserest das Methyl seinen Sitz hat, konnte nicht ermittelt werden, weil sich der Methylalkohol beim Kochen mit S. sofort abspaltet. Der *Strophantobiosemethyläther (Methylstrophantobiosid)* ist das erste wohldefinierte, krystallisierte Kohlehydrat der Gruppe der Saccharobiosen, das durch Glucosidspaltung erhalten worden

ist, u. zugleich der erste Methyläther einer festen, nicht gummiartigen, aus Hexose- und Methylpentoseresten bestehenden Saccharobiose.

Vf. vermutet, daſs alle oder die meisten Glucoside, welche bei der Spaltung mehrere Monosen liefern, diese ursprünglich als Saccharobiosen enthalten, die bei der Hydrolyse durch Kochen mit SS. in Monosen zerfallen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2091—97. 23/7. [9/6.] Zürich. Eidgenöss. Polytechnikum.) HELLE.

Frank Shedden, *Die Zusammensetzung von Berberinphosphat.* Aus der Arbeit geht hervor, daſs das vom Vf. bereitete *Berberinphosphat* die Zus. $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot 2H_3PO_4$ hat, mit wechselndem Gehalt an Krystallw. Die Darst. geschah entweder durch Behandeln von reinem Berberinaceton mit H_3PO_4 oder durch Umsetzung von Monoberberinsulfat mit Calciumphosphat. Die Bestimmung des Berberins erfolgte durch Fällen mit Platinchlorid und nicht nach dem weniger genauen Verf. der Bestimmung als Berberinchloroformverb. (Pharm. Journ. [4] **11**. 89—90. [28/7.].) RUFF.

Thomas B. Osborne und **George F. Campbell**, *Die Nukleïnsäure aus dem Embryo des Weizens und ihre Proteïnverbindungen.* Der *Embryo des Weizenkorns* enthält nach Vff.:

1. Eine *Nukleïnsäure* in beträchtlicher Menge; dieselbe ist unl. in W., bildet mit Proteïnsubstanzen l. wie unl. Verbb. und giebt bei der Hydrolyse *Guanin*, *Adenin*, Phosphorsäure u. a. nicht näher unters. Prodd. Zus.: C 36,48; H 4,48; N 16,17; P 8,96; O 33,91. Die S. ist mit keiner der bisher beschriebenen SS. identisch und giebt bei der Hydrolyse keine Art von Zucker. Von der von BANG beschriebenen *Guanylsäure* unterscheidet sie sich insofern scharf, als ihr K-Salz in k. W. ll. ist, und das Verhältnis P : N nicht 1 : 5, sondern 1 : 4 ist.

2. *Leukosin*, ein Albumin (ca. 10% des Embryo), das früher vom Vf. auch im ganzen Korn des Weizens in kleiner Menge gefunden wurde. Es scheidet sich aus dem schwach sauren, wss. Extrakt von 52° an bei längerem Erhitzen auf 65° ab, jedoch nicht vollständig, indem $^1/_3$ desselben erst bei 65—100° gefällt wird. Durch Sättigen der wss. Extrakte des Embryos mit NaCl wird das Leukosin als in W. unl. Verb. (nicht als ll. Verb., wie aus den Extrakten des ganzen Korns) mit einem Gehalt von ca. 30% Nukleïnsäure abgeschieden, der eine verdünnte Salzlsg. eine kleine Menge von fast P-freiem Proteïd, von derselben Zus. wie das Leukosin entzieht. Auch durch Dialyse in Wasser wird fast alles Leukosin gefällt, nicht wie ein Globulin, sondern als unl. Verb. mit ca. 20% Nukleïnsäure. Zus., berechnet auf nukleïnsäurefreie Substanz: C 52,65; H 7,04; N 16,43; S 1,32; O 22,56.

3. Ein *Globulin*, durch Dialyse oder Verdünnung in Sphäroiden gefällt (ca. 5% des Embryo). Aus einer Lsg. desselben in NaCl-Lsg. fällt von 87° an in reichlicher Menge ein flockiger Nd. Dasselbe enthielt noch ca. 12—15% Nukleïnsäure. Zus. berechnet auf nukleïnsäurefreie Substanz: C 51,57; H 7,07; N 18,60; S 0,65; O 22,11. Dieses Globulin stimmt in Zus. und Eigenschaften mit dem von Vff. im Weizen-, Roggen- und Gerstenkorn aufgefundenen überein und unterscheidet sich vom *Edestin* durch einen Mindergehalt von $^1/_3$ Schwefel.

4. Eine *Proteose*, gefällt durch Aussalzen des von Globulin und Albumin befreiten Extrakts mit NaCl. Zus.: C 49,94; H 6,80; N 17,08, S 1,24; O 24,94.

5. Eine *Protsose*, l. in gesättigter NaCl-Lsg. und gefällt mit A. aus der durch Dialyse von Kochsalz befreiten Lsg. Zus.: C 48,65; H 6,75; N 16,68; S 1,10; O 26,82. (Beide Proteosen zusammen = ca. 3% des Embryos.)

6. Circa $^1/_3$ des Gesamtstickstoffs wird dem Embryo durch W. nicht entzogen; er wird von reichlichen Mengen P begleitet und dürfte wohl zum groſsen Teil unlöslichen Verbb. von Nukleïnsäure und Proteïden angehören.

7. Obengenannte P-haltige Präparate von Leukosin und Globulin ergeben bei

der Digestion mit Pepsin Salzsäure. *Nukleïne* nach Maßgabe des vorhandenen P die Analysen dieser Nukleïne, frei von Nukleïnsäure berechnet, zeigen nahezu eine gleiche Zus. der Proteïnkomponente, wie des Proteïds selbst, von dem sie abstammte.

8. Die Proteïde des Embryo unterscheiden sich von denjenigen des ruhenden Endosperms durch die Leichtigkeit, mit der sie Veränderungen unterliegen. Diese sind auf eine, den wechselnden Bedingungen entsprechend verschiedenartige, Verteilung der SS. unter das Proteïn u. die anderen basischen Moleküle zurückzuführen.

Der eine der Vff. hat gezeigt, daß Globulin und Edestin krystallinische Verbb. mit einem oder zwei, event. auch mit einer größeren Anzahl von Säuremolekülen eingehen (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 486; C. **99**. II. 342). Vff. glauben deshalb, annehmen zu dürfen, daß alle natürlichen Proteïnsubstanzen ähnliche Verbb. eingehen, daß *Proteïne* also als mehrsäurige Basen aufzufassen sind, deren manchmal saurer Charakter auf SS. zurückzuführen ist, welche in ähnlicher Weise an die Proteïnmoleküle gebunden sind, wie dies bei den Salzen der Purinbasen der Fall ist. Dementsprechend läßt sich zwischen Nukleïnen und Nukleoproteïden keine scharfe Grenze ziehen, indem erstere lediglich eine größere Anzahl von Nukleïnsäuremolekülen enthalten.

Daß der Weizenembryo Verbb. von demselben Säuregrad wirklich enthalte, wie sie Vff. aus den Extrakten isolieren konnten, ist nach dem Gesagten ziemlich unwahrscheinlich, und es ist lediglich der Schluß berechtigt, daß der Embryo die verschiedenen genannten Proteïne enthält, zusammen mit Nukleïnsäure, und daß diese, den Bedingungen zur gegebenen Zeit entsprechend, eine Anzahl von verschiedenen Verbb. bilden. (Journ. Amerjc. Chem. Soc. **22**. 379—413. Juli. [16/6.].) Ruff.

Thomas B. Osborne u. **George F. Campell**, *Die Proteïde des Eidotters.* Die Resultate der Arbeit sind folgende: Natriumchloridlsgg. lösen aus *Eidotter* eine reichliche Menge von Proteïnsubstanz, welche, den Globulinen analog, durch Verdünnung oder Dialysieren ihrer Lsgg. gefällt wird. Dieselbe besteht aus einer Mischung von Verbb. eines *Proteïns* mit *Lecithin*, die zwischen 15 u. 30% Lecithin enthalten und *Lecithinnukleovitellin* genannt werden mögen. Das darin gebundene Lecithin läßt sich nicht durch Ä., aber durch A. extrahieren; das darin unl. zurückbleibende lecithinfreie Proteïd hat eine konstante Zus., wenn es aus successive fraktionierten Fällungen der Lecithinverbb. erhalten wurde. Mittlere Zus.: C 51,24; H 7,16; N 16,38; S 1,04; P 0,94; O 23,24.

Bei der Digestion mit Pepsin liefert die Substanz *Paranukleïn* von verschiedener Zus. Wenn die Analysen des Nukleovitellins u. des Paranukleïns frei von Phosphorsäure (vielleicht identisch mit „Paranukleïnsäure") berechnet werden, so ist die Zus. für den organischen Teil aller dieser Präparate so nahe dieselbe, daß danach das Proteïd und das Nukleïn beide Verbb. eines und desselben Proteïdkörpers, des *Vitellins*, mit Phosphorsäure oder einer sehr einfachen organischen Phosphorsäure sein können. Diese Zus. ist im Mittel: C 52,71; H 7,46; N 16,64; S 1,05; O 22,14. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 413—22. Juli. [16/6.].) Ruff.

Thomas B. Osborne und **George F. Campbell**, *Die Proteïnbestandteile von Eiereiweiß.* Die Vff. haben, ihre früheren Verss. fortsetzend, 6 l *Eiereiweiß* mit Ammoniumsulfat (zum Teil unter Zusatz von HCl) fraktioniert gefällt u. erhielten dabei in guter Übereinstimmung mit den früheren Resultaten (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 477; C. **99**. II. 342) 504 g Gesamtproteïnsubstanz, davon 278 g völlig krystallisiert. Einzelne mittlere Fraktionen ließen sich durch vorsichtiges Koagulieren bei verschiedenen Temperaturen weiter zerlegen, wobei Vff. neben dem *Ovalbumin* das früher koagulierende *Conalbumin* auffanden, während das durch sein hohes Drehungsvermögen ($[\alpha]_D = -61{,}2°$) charakterisierte *Ovomucoid* in Lsg. blieb. Für sämtliche Fraktionen

bestimmten Vff. das Drehungsvermögen, die Zus. und Koagulationstemperatur und stellten die Resultate in Tabellen zusammen. Aus denselben folgt, daſs die ersten Fraktionen aus *Ovomucin* bestehen, die folgenden aus krystallinischem *Ovalbumin*, die weiteren aus Ovalbumin, Conalbumin und Ovomucoid, die letzten nur noch aus Ovomucoid.

Das *Ovomucin* ist ein Glykoproteïd (ca. 7% der Proteïnsubstanz des Eiereiweiſs) und wird durch Verdünnen oder Dialyse der Eiweiſslsg. gefällt. — Mit A. gewaschen und getrocknet, ein leichtes weiſses Pulver, teilweise l. in NaCl-Lsg.; diese Lsg. ist nicht klebrig, trübt sich bei 75° und wird bei 78° flockig; beim Kochen löst sich der Nd. auf und erscheint beim Abkühlen wieder. Zus.: C 50,69; H 6,71; N 14,49; S 2,28; O 25,83.

Ovalbumin bildet den Hauptbestandteil der Eiweiſsproteïde. Seine *Koagulierungstemperatur* hängt von der Konzentration der Lsg. sowohl an Ovalbumin, als auch an Kochsalz ab. Eine 1—5%ige Ovalbuminlsg. mit 10% Kochsalz trübt sich bei 69° und fällt flockig bei 71°. Ein einmal durch Eindampfen seiner Lsg. bei 50° gewonnenes Präparat löst sich nicht mehr ganz vollständig; doch war der unl. Teil zu gering, um eine nähere Unters. zu gestatten. Neutralisiert man das Ovalbumin mit Kalilauge oder Ammoniak, so bleibt die Lsg. auch bei 100° klar, wird aber bei Zusatz der äquimolekularen Menge HCl sofort gefällt; in der Lsg. findet sich alsdann H_2S. Mit gröſseren Mengen Essigsäure erhitzt, giebt Ovalbumin eine klare, dünne Fl. — Die *spezifische Drehung* fanden Vff. im Mittel zu $[\alpha]_D = -29{,}4°$, während Hopkins $[\alpha]_D = -30{,}7°$ angiebt. Die Differenz dürfte auf die verschiedenen Methoden zurückzuführen sein, welche bei der Bestimmung des Albumins in der Lsg. verwendet wurden. *Mittlere Zus.:* C 52,75; H 7,10; N 15,51; S 1,62; P 0,122; O 22,90. Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung mit den von Hopkins (Journ. Physiolog. **23**. 131; C. **98**. II. 436) gegebenen Zahlen, die auch bei drei nach Hofmeister hergestellten Präparaten dieselben waren (womit die von Schulz angenommene Hydratbildung des Ovalbumins widerlegt sein dürfte), ferner der konstant auftretende Gehalt an *Phosphor*, welcher es sehr wahrscheinlich macht, daſs dieser dem Albuminmolekül als wesentlicher Bestandteil angehört.

Was die *Abspaltung eines Kohlehydrats* aus dem Ovalbumin durch Kochen mit SS. anbelangt, so stellten Vff. fest, daſs nach dreistündigem Kochen von 10 g Albumin mit 200 ccm 9%ig. H_2SO_4, Entfernen der H_2SO_4, Eindampfen auf 100 ccm, Zusetzen von 10 g Natriumacetat, 10 g Phenylhydrazin und ebensoviel Eg., und bei dreistündigem Erhitzen im Wasserbad rund 0,3 g Osazon gebildet wurden, dessen F. bei 187—189° lag, und dessen Menge — auf Glucose berechnet — einem Gehalt von 3—5% Kohlehydrat im Ovalbumin entsprechen würde. Daſs dieser Gehalt an Kohlehydrat von einer Verunreinigung des Ovalbumins mit Ovomucoid herrühren könnte, erscheint den Vff. sehr unwahrscheinlich; doch dürfte er kaum zum wesentlichen Bestand des Proteïnmoleküls gehören.

Conalbumin nennen Vff. das in den mittleren Fraktionen neben dem Ovalbumin auftretende u. diesem sehr ähnliche, jedoch früher koagulierende (ca. 58°) Proteïd. Die Zus. ist nahezu die gleiche, wie diejenige des Ovalbumins. Die spezifische Drehung lieſs sich nur indirekt ermitteln, zu $[\alpha]_D = -36$ bis $-39°$. Es ist wahrscheinlich identisch mit dem *Albumin II* von Panormoff.

Ovomucoid. Dieses Glykoproteïd findet sich in steigender Menge in allen späteren Fraktionen; die durch Fällung mit Ammoniumsulfat erhalten wurden. Es ist unkoagulierbar und besitzt die Zus.: C 49,02; H 6,45; N 12,71; S 2,38; O 29,44. Seine Drehung ist $[\alpha]_D = -61{,}2°$. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 422—50. Juni. [16/6.] New-Haven. Conn. Lab. of the Conn. Agric. Experiment. Station.) Ruff.

Mineralogische und geologische Chemie.

R. Brauns, *Über die Krystallisation des Schwefels aus Schmelzfluſs.* Je nach der Temperatur, auf die der geschmolzene Schwefel erhitzt war, und je nachdem er langsam oder schnell abgekühlt wird, können zwischen Objektträger und Deckglas folgende Modifikationen krystallisieren: 1. Rhombischer Schwefel mit starker Licht- u. Doppelbrechung in fast immer deutlich oktaedrischen Krystallen, entsteht im Präparat am besten bei langsamer Erwärmung und Abkühlung im Trockenkasten. — 2. Monokliner prismatischer Schwefel wird in Präparaten schwer, am ehesten dann erhalten, wenn die Temperatur unter 120° bleibt. Am besten erwärmt man ein Präparat von einer unbeständigen Form, bis es an einer Stelle schmilzt, der nicht geschmolzene Schwefel geht hierbei in die prismatische Modifikation über, und in Berührung mit geschmolzenem Schwefel krystallisiert diese. Erwärmt man ein bei gewöhnlicher Temperatur in Umwandlung zu rhombischem Schwefel befindliches und trübes Präparat ganz mäſsig, so wird die Umwandlung beschleunigt, und es resultiert klarer, rhombischer Schwefel. Analoges beobachtet man, wenn man zu einem in Umwandlung begriffenen Präparat einen Tropfen Schwefelkohlenstoff setzt. In beiden Fällen ist die unbeständige Modifikation infolge ihres gröſseren Dampfdruckes leichter löslich, als die beständige, welche auf Kosten jener wächst. — 3. Konzentrisch schaliger Schwefel ist nur im polarisierten Licht als solcher erkennbar, im gewöhnlichen Licht erscheint er farb- und strukturlos. Er wächst anders als die meisten Krystalle, indem die Grenzfläche gegen den flüssigen S immer gerundet ist. Er bildet sich am leichtesten in schnell gekühlten, auf 125—150° vorher erhitzten Präparaten, aber auch spontan in unterkühlter Schmelze. In ersterem Falle wächst er langsam, und können sich neben ihm auch die drei folgenden Modifikationen bilden, in letzterem wächst er schnell und allein. Bei gewöhnlicher Temperatur oder in CS_2 gelöst, wird er zu rhombischem S. — 4. Radialfaseriger, monokliner Schwefel in farblosen, seidenglänzenden Aggregaten bildet sich aus langsam abgekühlter, unterkühlter und plötzlich erschütterter Schmelze oder in stark erhitzten und schnell gekühlten Präparaten. — 5. Radialfaseriger, rhombischer Schwefel, nahezu farblos oder milchig getrübt, erst im polarisierten Licht ausgezeichnet faserig erscheinend, mit schwacher Doppelbrechung, bildet sich nur in stark (auf etwa 160°) erhitztem und schnell gekühltem S. Wird ebenso zu rhombischem S wie die übrigen Modifikationen. — 6. Trichitischer Schwefel ist sehr unbeständig und entsteht in stark, bis zur deutlichen Bräunung erhitzten und schnell gekühlten Präparaten. Die braunen Krystalle bilden sternförmig faserige, wirbelartig gedreht erscheinende Aggregate am Rande mit feinsten Fädchen und Fäserchen. — Alle diese Modifikationen enthalten neben dem krystallisierten l., auch in CS_2 unl. amorphen S.

Die Thatsache, daſs aus der S-Schmelze so verschiedene Modifikationen entstehen können, erklärt folgende, bisher nicht sicher zu deutende Erscheinungen: 1. Die verschiedenen für E. gefundenen Werte, da die Entstehung dieser oder jener Modifikation von der Temperatur abhängt. — 2. F. muſs schwanken und wird nicht immer gleich E. sein, da sich beim Erwärmen die unbeständigen Modifikationen in die monokline prismatische Form umändern, der F. aber durch den beigemengten amorphen S herabgedrückt wird. — 3. Die Krystallisationsgeschwindigkeit ist je nach der Behandlung der Schmelze verschieden, da danach eben die verschiedenen Modifikationen mit auffallenden Unterschieden der Krystallisationsgeschwindigkeit entstehen. — 4. Der S bietet ausgezeichnete Beispiele für Ostwald's Satz, daſs beim Verlassen irgend eines Zustandes und beim Übergang in einen stabileren nicht der unter den vorhandenen Verhältnissen stabilste aufgesucht wird, sondern der nächst-

liegende. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1899**. II. 189—93. 71. Versammlung zu München.) HAZARD.

L. Staudenmaier, *Über Graphit.* Redner kommt durch seine an anderer Stelle (vgl. C. **99**. II. 10) veröffentlichten chemischen Unterss. zu dem Schlufs: „Bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse ist die Annahme, dafs bei zunehmender Temperatur ein kontinuierlicher Übergang von den Kohlen zum Graphit stattfinden könne, ebenso berechtigt, wie die gegenteilige", besonders da der Graphit eigentlich nur chemisch als scharf charakterisiert gelten kann. Die Übergangsprodd. dürften sowohl beim Experiment wie in der Natur schwer nachzuweisen sein, zum mindesten ist zur Zeit keinerlei abschliefsendes Urteil möglich. Die Frage, ob es nur eine oder mehrere Modifikationen des Graphits giebt, wird nach den Ergebnissen der Oxydation im Chlorsäurestrom dahin beantwortet, „dafs beim freien Kohlenstoff ganz besonders die Tendenz der Kohlenstoffatome, je nach Temperatur und sonstigen Bedingungen sich zu verschiedenen komplizierteren Komplexen zu vereinigen zum Ausdruck kommt, dafs es also eine Reihe von Modifikationen giebt." (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1899**. II. 186—88. 71. Versammlung zu München.) HAZARD.

H. Vater, *Über künstlichen Kryolit.* LACROIX fand (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 602; C. **98**. I. 1035), dafs die Pisolithe von Karlsbad und Constantine nicht, wie bisher angenommen, aus Aragonit, sondern aus einer neuen, von Aragonit und Kalkspat verschiedenen Calciumcarbonatmodifikation bestehen, welche sich hauptsächlich durch ihre niedrige D. (2,58) auszeichnet. Redner berichtet nun, dafs er dieselbe Modifikation in Form sphärischer Aggregate (D. 2,563) bei der Unters. des Einflusses des Bariumcarbonats auf das Calciumcarbonat, sowie bei der des Calciumhydroxyds auf die Krystallisation des Calciumcarbonats erhalten habe. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1899**. II. 188—89. 71. Versamml. zu München.) HAZARD.

R. Scheibe, *Arsenikalkies aus dem Radauthale im Harz.* Im Gabbro setzte ein bis 30 cm mächtiger Erzgang auf. Die Gangart war im wesentlichen grobspätiger Kalkspath, in dem neben untergeordneten Butzen von Blende, Kupferkies und Bleiglanz bis kopfgrofse Knollen weifsen, undeutlich stengeligen Erzes safsen. Das letztere hat nach KLÜSS' Analyse die Zus.:

As	Sb	S	Fe	Co	Ni	Bi
70,16	0,29	1,20	23,75	4,13	0,20	Sp.

ist also kobalthaltiger Arsenikalkies. Durch Lösen liefen sich kleine rhombische, nach der Basis dick- bis dünntafelige Krystalle isolieren, deren Winkel sich mehr dem Arsen- als dem Arsenikalkies nähern. Eine vollständige Analyse gelang noch nicht, doch giebt FINKENER als sicher 3,5 Co und 7,8 S an, so dafs diese Krystalle zum mindesten schwefelreicher als gewöhnlicher Arsenikalkies sind. (Centralblatt f. Mineralogie, Geologie u. Paläontologie **1900**. 119—20.) HAZARD.

J. Knett, *Partielle Perimorphose am Calcit.* In dolomitischem Kalk des Skalkafelsens bei Trentschin-Teplitz fand Vf. eine Calcitdruse, deren wirr durcheinander sitzende kleine Einzelkrystalle das Skalenoeder R3 als Grundform aufwiesen. An diesen Krystallen liefs sich eine mehr oder minder ausgedehnte und dicke Überrindung von Eisenoxyd beobachten und zwar waren nur wenige Krystalle ganz durch dieselbe versteckt, während sie sich bei allen übrigen als gelber oder roter Belag auf die Prismen- und insbesondere auf die steilen Rhomboëderflächen beschränkte. Auffallenderweise war auch ein kleines, stumpfes Rhomboeder ($-\frac{1}{2}$ R) frei von jeder Überkrustung. Der Umstand, dafs die Mehrzahl der Krystalle solche „Pseudomorphosenskelette" in ausgezeichneter Ausbildung trägt und dadurch wie von je drei

schmalen glänzenden Metalllamellen belegt und beherrscht erscheint, läfst nicht an eine Zufälligkeit dieser Erscheinung glauben, vielmehr dürfte die letztere dafür sprechen, dafs den Krystallflächen nicht nur bezüglich Licht, Wärme, Härte, Ätzung etc. ein verschiedenes Verhalten zukommt, sondern, dafs manchen von ihnen auch eine gewisse Kraft inne wohnt, aus Lsg. geschiedene chemische Verbb. fester zu halten als andere. (Centralblatt f. Mineralogie, Geologie u. Paläontologie **1900**. 113—15.) HAZARD.

D. Lovisato, *Veränderter Fayalit in den Granuliten von Villacidro.* Das in Nestern im Granulit von Villacidro vorkommende dunkle Mineral, $D^{17,5}$. 3,984, Härte zwischen 5 u. 6, enthielt nach der quantitativen Analyse von C. RIMATORI: SiO_2 28,61, FeO 17,55, Fe_2O_3 43,09, MnO 8,83, CaO, MgO, Na_2O 1,09% und entspräche danach der Formel $4Si_2O_6Fe_2 \cdot 4Fe_2O_4 \cdot 3MnO$. Vf. hält es für einen *Fayalit*, trotzdem es in seiner Zus., in seiner geringen Härte von den normalen Fayaliten abweicht. So enthalten letztere durchschnittlich 63,5—65,5% Eisen ausschliefslich im Ferrozustande und höchstens 5% Mangan. Der Fayalit von Villacidro ähnelt am ehesten in seinem Auftreten einem V. in Irland und enthält nur 2,72% W. Eine Erklärung für die bei ihm beobachteten Abweichungen und Veränderungen liefs sich nicht finden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. II. 10—13.) ROTH.

Alberto Pelloux, *Über den Wulfenit von Gennamari in Sardinien.* (Vergl. TACCONI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 72; C. **1900**. I. 779.) Vf. hat an dem neben *Pyromorphit* in kleinen, hellgelben Krystallen auftretenden *Wulfenit* von Gennamari folgende Formen beobachtet:

$$c\{001\}0P,\quad e\{101\}P\infty,\quad n\{111\}P,\quad u\{102\}\,{}^1/_2P\infty,\quad m\{110\}\infty P$$

und zum erstenmal an italienischen Wulfenitkrystallen Hemimorphie nachweisen können. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. II. 13—17. Rom. Mineralogisches Univ.-Inst.) ROTH.

Wl. Markownikow, *Analyse des Salzes aus dem See Dschuwan-Tübe.* Der See liegt im Gebiet Akmolinsk in der Region der Bitterseen. Das W. ist ganz klar und hat einen zusammenziehenden Geschmack. 100 Tle. des Salzes enthalten:

Krystallw. u. hygroskop. W.	Unlösl. Rückst.	Cl	SO_3	MgO	Al_2O_3
24,30%	1,90	12,39	33,23	5,31	3,97

FeO	CaO	Na aus der Diff.
0,97	1,40	14,33

Wird alles Chlor zum Natrium gegeben, so erhält man in 100 Tln. Salz:

NaCl	Na_2SO_4	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$FeSO_4$	$Al_2(SO_4)_3$	H_2O	Unlösl. Rückst.	Summe
20,41%	19,49	3,40	15,93	2,04	13,27	24,30	1,90	100,74%

Interessant ist die Anwesenheit von Aluminiumsulfat in diesem See. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 307—9. 23/7. Moskau. Univ.-Lab.) LUTZ.

Analytische Chemie.

W. C. Heraeus, *Verbesserter Goochtiegel.* Nach dem Vorschlage von Dr. H. NEUBAUER-Breslau wird im Porzellangoochtiegel am Boden eine Schicht Platinschwamm in durchaus fester, dabei porös durchlässiger Form festgebrannt. Derartige Tiegel zeigen die Vorteile des Goochtiegels in erhöhtem Grade, sind gebrauchsfertig chemisch einheitlich, leicht zu reinigen und namentlich dann vorzüglich brauchbar, wenn der

Filtrationsrückstand noch weiter zu untersuchen ist. (Z. f. angew. Chem. **1900**. 745. 24/7.) Woy.

C. Reichard, *Über den qualitativen Nachweis der Jodsäure neben Chlorsäure, Bromsäure, Überchlorsäure und Überjodsäure durch Morphiumsulfat.* Jodate werden durch Morphiumsulfat auf Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure unter Ausscheidung von Jod zers. und können durch diese Rk. neben Chloraten, Bromate und Perchlorate nachgewiesen werden. Perjodate geben mit Morphiumsulfat eine nur sehr schwache Gelbfärbung. Arsenige S. wirkt auf Jodat nur nach Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure ein. Die Braunfärbung verschwindet beim Umschütteln wieder. Ist die arsenige S. in alkal. Lsg., so ist beim Übersättigen mittels Schwefelsäure die Braunfärbung eine allgemeinere. Bei Ggw. von weniger S. ist auch bei der größtmöglichsten Verdünnung kein zuversichtliches Ergebnis durch Morphiumsulfat zu erwarten. Ebenso bewirkt auch SO_2 allein Reduktion des Jodats. (Chem.-Ztg. **24**. 644—45. 1/8.) Woy.

F. W. Küster, *Über die Trennung von Barium, Strontium und Calcium durch gemischte Sulfat- und Carbonatlösungen wechselnder Konzentration.* Nach den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes sind Bariumcarbonat und Bariumsulfat neben einer Lsg. im Gleichgewicht, in der die Sulfationen zu den Carbonationen in einem bestimmten Verhältnis stehen. Nach Guldberg und Waage ist dieses Verhältnis 1 : 4, während Morgan aus den Löslichkeiten das Verhältnis 1 : 105 berechnet. Die Berechnung von Morgan ist wahrscheinlich deshalb fehlerhaft, weil das Bariumcarbonat stark hydrolytisch gespalten und diese Hydrolyse von Morgan nicht berücksichtigt worden ist. Bei Strontiumsulfat und Strontiumcarbonat ergiebt sich, wenn die Hydrolyse vernachlässigt wird, aus den Löslichkeiten beim Gleichgewicht das Verhältnis $SO_4 : CO_3 = 60 : 1$. Auch hier scheint die Hydrolyse die Zahl zu modifizieren. Ob auf Grund dieser Überlegungen eine Trennung von Barium, Strontium und Calcium ausführbar oder versucht worden ist, läßt sich aus der vorliegenden Quelle nicht erkennen. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1899**. II. 128—30. 71. Versammlung zu München.) Bodländer.

John T. Norton jr., *Die titrimetrische Bestimmung des Quecksilbers durch Natriumthiosulfat.* (Z. anorg. Ch. **24**. 411—19. 31/7. — C. **1900**. II. 399.) Ruff.

C. A. Peters, *Trennung und Bestimmung von Quecksilber als Merkurooxalat* (vgl. S. 147). 1. *Die volumetrische Bestimmung des Quecksilbers.* Eine Merkurosalzlsg. wird mit Ammoniumoxalat gefällt, und im Filtrat wird das überschüssige Ammoniumoxalat mit Permanganat bei Ggw. von Mangansalz und Salzsäure oder Schwefelsäure zurücktitriert. Bei der Trennung vom Merkurisalz wird, damit das Merkurioxalat in Lsg. bleibt, Salpetersäure (D. 1,15), und zwar 4 ccm auf 10 ccm $^1/_{10}$ Normalammoniumoxalatlsg. zugesetzt. Auch ist es notwendig, den Überschuß des letzteren in möglichst engen Grenzen zu halten. — 2. *Die gravimetrische Bestimmung des Quecksilbers.* Das Quecksilber kann man auch so bestimmen, daß man das Merkurioxalat im Goochtiegel auswäscht, im Exsikkator trocknet u. dann wägt. Die Beleganalysen stimmen sehr gut. (Z. anorg. Ch. **24**. 402—10. 31/7. [22/5.] New-Haven. U. S. A. Kent Chemical Laboratory of Yale University.) Ruff.

Dmitry Balachowsky, *Über die elektrolytische Bestimmung des Wismuts.* Es gelingt, Wismut quantitativ in gut haftendem metallischem Zustande an der Kathode niederzuschlagen, wenn die Lsg. schwach sauer ist, nur geringe Mengen der Halogene enthält, wenn die Stromdichte nicht höher als 0,06 Ampère auf 100 qcm ist, und wenn die Kathode rauh ist. Man l. 0,5—0,8 g Sulfat oder Nitrat in 5—6 ccm Salpetersäure und 145 ccm W., fügt 3—4 g Harnstoff zu und elektrolysiert in einer

rauhen Platiniridiumschale bei 60° mit einer Stromdichte von 0,03—0,04 Ampère auf 100 qcm bei 1,5—1,9 Volt Spannung. Die Dauer der Elektrolyse beträgt 6 bis 8 Stunden. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich an der Anode ein bräunlicher Nd., der beim Erwärmen verschwindet. Wird die Stromdichte zu hoch, so scheidet sich an der Kathode etwas Oxyd ab, das durch Erniedrigung der Stromdichte wieder zum Verschwinden gebracht wird. Gegen Schluſs der Elektrolyse erhöht man die Stromdichte auf 0,08, die Spannung auf 2 Volt und prüft mit Schwefelwasserstoff oder mit einer dritten Elektrode. Man wäscht, ohne den Strom zu unterbrechen, und trocknet bei 100°. Auſserhalb des Bades ist der Nd. luftbeständig. Man kann den Nd. auch auf einer verkupferten Platinschale erzeugen. Statt des Harnstoffs kann man auch 1—2 ccm Form- oder Acetaldehyd anwenden u. bei 80—90° elektrolysieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 179—82. [16/7.*].) BODLÄNDER.

P. Süss, *Zur Prüfung von offizineller Benzoësäure auf Chlorgehalt.* Vf. hat das Verf. von RAIKOW (Chem.-Ztg. **23**. 769; C. **99**. I. 1069), Nachweis des Chlors mit Phloroglucinvanillein im Kondenswasser einer Flamme, nachgeprüft und für sehr zweckmäſsig befunden. Es bliebe aber noch weiteres Material zu erbringen, ob Siambenzoëharz bei aller Umsicht thatsächlich immer chlorfreie Benzoësäure bei der Sublimation liefert, oder ob vielleicht die im übrigen bei der Sublimation verwendeten Materialien die Chlorquelle sind. Im anderen Fall würde der Nachweis von Chlor thatsächlich eine Verfälschung mit Toluolbenzoësäure beweisen. (Pharm. Centr.-H. **41**. 449—51. 2/8.) WOY.

P. Süss, *Über den Salicylsäurenachweis in der Milch.* Auf die Veröffentlichung von LANGKOPF (S. 147) hin hat Vf. geprüft, ob der Citronensäuregehalt der Kuhmilch, 0,17—0,20%, den Nachweis zugesetzter Salicylsäure wesentlich beeinfluſst. Dieses ist nicht der Fall: 0,005 g Salicylsäure sind in 100 ccm Milch noch deutlich erkennbar. Zur Koagulierung der Milch diente das Verf. von SOXHLET, nach welchem 100 ccm Milch mit 1,5 ccm 20%ig. $CaCl_2$-Lsg. auf 80° C. erwärmt werden. Das filtrierte Serum läſst man tropfenweise durch eine Atherschicht von 50 ccm fallen, läſst den Ä. in einer Porzellanschale verdunsten und giebt vom Rande 10 ccm W. und 1—2 Tropfen verd. Eisenchloridlsg. zu. (Pharm. Centr.-H. **41**. 437—38. 26/7. Hygien. Inst. d. Techn. Hochschule zu Dresden.) WOY.

A. Klett, *Nachweis von Salicylsäure bei Gegenwart von Citronensäure.* Die von JORISSEN für Salicylsäure im Bier, d. h. bei Ggw. von Maltol angegebene Rk. auf Salicylsäure gelingt auch im Citronensaft sehr schön, besonders, wenn man einen Tropfen Kupferlsg. auf ca. 10 ccm. Lsg. zufügt, stärker gelb gefärbten Saft mit W. verd. u. bei Beginn des Siedens die Farbe beobachtet. 10 ccm der zu untersuchenden Lsg. werden mit 4 Tropfen einer 10%ig. Kalium- oder Natriumnitritlsg. 4 Tropfen Essigsäure, sowie 1 Tropfen 10%ig. Kupfersulfatlsg. versetzt und das Gemisch zum Sieden erhitzt; bei Ggw. von Salicylsäure entsteht eine blutrote Färbung. (Pharm. Centr.-H. **41**. 452. 2/8. Basel.) WOY.

E. H. Farr und **R. Wright**, *Die Bestimmung von Strychnin.* (Eine kritische Notiz zu dem offiziellen Verf. für die Prüfung von Präparaten aus Nux vomica.) Danach giebt die Vorschrift der British Pharmakopoia, wenn auch nicht absolut richtige, so doch für die Praxis genügende Resultate — sofern deren Vorschrift genau eingehalten wird. (Pharm. Journ. [4] **11**. 82—85. Juli. [28/7.].) RUFF.

Gianoli u. Zappa, *Bestimmung des ursprünglichen Titers einer gefärbten Seide.* Unter Titer ist das Gewicht eines Fadens von 450 m Länge verstanden, ausgedrückt in der Einheit (déniers = 0,05 g). Ist die Seide nur mit Zinnsalzen behandelt, so erhält man durch Bestimmung der Asche oder des Stickstoffs genügend genaue

Werte. Bei schwarz gefärbter Seide mufs der Stickstoff des meist als Grund verwendeten Berliner Blau abgezogen werden. Fibroin ist mit 19% N angenommen. Der Verlust der Rohseide beim Degummieren (22%) und die n. Feuchtigkeit sind zu berücksichtigen. Ein zweiter Weg ist die Entfernung der von der Seide aufgenommenen Stoffe durch ½ stündiges Eintauchen in 2%ig. Sodalsg. von 60° C., Auswaschen mit destilliertem W., Eintauchen in 5%ig. Kaliumdioxalatlsg. bei 50—60° und Wiederholung der Operation, bis die Faser keinen Farbstoff mehr abgiebt. Zur Entschwerung kann auch eine 3%ig. Natriumsulfidlsg. abwechselnd mit einem 2%ig. HCl-Bade von 22° Bé. dienen. Ist der Titer der Rohfaser bekannt, so kann man den Titer des Seidengespinnstes annähernd aus der Zahl der Fäden berechnen. (Chem.-Ztg. **24**. 620—21. 25/7. Mailand.) Woy.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Farbstoffe. **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verf. zur Darst. von Diamidodioxyanthrachinonmonosulfosäuren.* Werden die im Patent 108578 (vgl. **1900**. I. 1179) beschriebenen Reduktionsprodd. der Diamidochrysazin-, bezw. Diamidoathrarufindisulfosäure mit Oxydationsmitteln behandelt, so gehen sie leicht u. quantitativ in die *Diamidoanthrarufin-*, bezw. *Diamidochrysazinmonosulfosäure* über. Es werden z. B. 10 kg der Leukoverb. I aus Diamidoanthrarufindisulfos. in 500 l W. und 50 kg Natronlauge von 30° Bé. gelöst. Man leitet nun einen kräftigen Luftstrom ein, worauf die Lösung eine intensiv blaue Farbe annimmt. Während der Operation scheidet sich das Natronsalz der Diamidoanthrarufinmonosulfos. zum gröfsten Teil aus; durch Zusatz von SS. wird das Reaktionsprodukt vollständig gefällt. Die so erhaltene Monosulfos. stellt in feuchtem Zustande eine violette Paste, trocken ein dunkles Pulver dar. Sie löst sich sehr schwer in heifsem W. mit blauer Farbe. Auf Zusatz von Natronlauge erhält man eine intensiv blaue Lsg. Konzentrierte Schwefels. nimmt das Produkt mit gelber Farbe auf. Auf Zusatz von Borsäure wird die letztere Lsg. erst rot, dann blau und zeigt ein Spektrum, das aus zwei Linien in gelb und grün besteht und gegen das Spektrum der Diamidoanthrarufindisulfosgegen Blau verschoben erscheint. Auf ungebeizter Wolle erhält man schöne blaue Töne, auf vorchromierter Wolle ein grüneres Blau. Die aus den Leukoverbindungen der Diamidochrysazindisulfos. erhältliche Monosulfos. zeigt ganz analoge Eigenschaften. (Patentbl. **21**. 796. DRP. 110880. 7/2. 99.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines braunen, direkt färbenden Farbstoffes.* Ein brauner, Baumwolle direkt tiefbraun färbender Farbstoff wird dadurch erhalten, dafs man die Amidokresolsulfos. der Formel $C_6H_2(CH_3)^1(NH_2)^3(SO_3H)^4(OH)^5$ mit Schwefel und Schwefelalkalien verschmilzt. Es werden z. B. 25 kg Amidokresolsulfos. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 1938) bei 115—120° in ein geschmolzenes Gemisch von 70 kg Schwefelnatrium u. 30 kg Schwefel eingetragen. Man erhitzt bei 140—150° bis zum Dickwerden der Schmelze und steigert dann die Temperatur allmählich auf 180—200°. Man hält bei dieser Temperatur bis zum Trockenwerden der Schmelze. Die Schmelze wird nach dem Erkalten gemahlen und stellt dann ein braunschwarzes Pulver dar, welches direkt zum Färben verwendet werden kann. Der Farbstoff löst sich in W. mit gelbbrauner Farbe. In dieser Lsg. erzeugen Mineralsäuren eine braune Fällung. Konzentrierte Schwefels. löst den Farbstoff mit brauner Farbe auf. (Patentbl. **21**. 797. DRP. 110881. 26/3. 99.)

Erich Conrad und **Edmund von Motesiczky**, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Diazoverbindungen und Zuckerarten.* Läfst man aromatische Diazo- und Tetrazoverbindungen auf alkal. Lsgg. von Zuckerarten aus der Gruppe der Mono-, Di- oder Polysaccharide einwirken, so erhält man unter Stickstoffentwickelung Farbstoffe, welche nicht zur Klasse der Azofarbstoffe gehören und Wolle, Seide und Baumwolle säure-, seifen- und lichtecht gelb bis braun färben. Sie sind in orga-

nischen Lösungsmitteln mit rotbrauner Farbe l., schmelzen unter 100°. Gegen Oxydationsmittel, selbst Chromsäure in Eg. sind die Farbstoffe sehr beständig; ebenso gegen Reduktionsmittel, so wird z. B. die alkoh. Lsg. durch Kochen mit Zinkstaub nicht entfärbt. Aus der Lsg. in konz. k. Schwefels. fallen sie beim Verdünnen unverändert wieder aus. Durch Tränken der Faser mit einer k. alkal. Lsg. eines Zuckers, Behandeln mit einer neutralen Diazo-, bezw. Tetrazolösung und danach mit Alkali lassen sich die Färbungen auch auf der Faser entwickeln. (Patentbl. **21**. 830. DRP. 110767. 7/5. 98.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brünnig, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von schwarzen Monoazofarbstoffen aus acetylierten Amidonaphtoldisulfosäuren.* Man erhält neue schwarze Monoazofarbstoffe, wenn man diazotierte Pikraminsäure auf acetylierte $\alpha_1.\alpha_4.\beta_2.\beta_3$- und $\alpha_1.\alpha_4.\alpha_2.\beta_3$-Amidonaphtoldisulfosäure einwirken läfst. (Patentbl. **21**. 831. DRP. 111327. 25/10. 98.)

Deutsche Vidal-Farbstoff-Aktiengesellschaft, Coblenz, *Verfahren zur Darstellung substantiver schwarzer Farbstoffe.* Das Verf., Schwefel und Ammoniak auf aromatische Verbb. einwirken zu lassen, kann zur Herstellung einer Anzahl Thiodiphenylamine oder Thiazine dienen. So erhält man *p-Dioxytetraphentrithiodiphenylamin* (auch p-Dioxytetraphentrithiazin genannt) durch Einw. von Schwefel und Ammoniak auf Paradioxythiazin (Paradioxythiodiphenylamin) bei ca. 170°

Die Schmelze kann direkt zum Färben benutzt werden. Das Prod. löst sich in Alkalien und Schwefelalkalien bläulich, in konzentrierter Schwefelsäure dunkelblau und färbt Baumwolle in schwefelalkalischem, salzhaltigem Bade schwarz.

Durch Einw. von Schwefel und Ammoniak auf ein Gemisch von p-Amidophenol und Hydrochinon erhält man das bekannte *p-Oxyamidothiodiphenylamin. p-Diamidotetraphentrithiazin* erhält man durch Einw. von Schwefel und Ammoniak oder Phospham auf p-Oxyamidothiodiphenylamin oder auf p-Amidophenol oder auch auf p-Oxyamidothiodiphenylamin.

Dieser Körper unterscheidet sich von dem oben erwähnten p-Dioxytetraphentrithiazin durch seine geringe Löslichkeit in Schwefelalkalien. Das bereits im Patent 99039 (vgl. **98**. II. 1152) beschriebene *p-Oxyamidotetraphentrithiazin* wird durch Einw. von Schwefel und Ammoniak oder Phospham auf ein Gemisch von p-Oxyamidothiodiphenylamin und von p-Dioxythiodiphenylamin oder auf ein Gemisch von p-Oxyamidodiphenylamin und von p-Dioxydiphenylamin bei 240° erhalten. (Patentbl. **21**. 831. DRP. 111385. 25/4. 97.; Zus.-Pat. zu 84632. 21/10. 93.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 198 und früherer Zusatz: 92719; C. **97**. II. 160.)

Chr. Rudolph, Offenbach a. M., *Verfahren zur Darstellung basischer Farbstoffe aus Dioxynaphtochinolin und Nitrosoverbindungen sekundärer aromatischer Amine.* Statt der im Hauptpatent verwendeten Nitrosoverbb. tertiärer aromatischer Amine werden hier die Nitrosoverbb. sekundärer aromatischer Amine mit dem nach dem Verf. des DRP. 110175 (vgl. **1900**. II. 461) erhältlichen Dioxynaphtochinolin kondensiert.

Man erhitzt beispielsweise 63 kg Dioxynaphtochinolin mit 78 kg salzsaurem Nitrosomonomethylanilin und 80 l Alkohol $1^1/_4$ Stunde auf 60—70°. Den gebildeten Farbstoff, der sich aus der Reaktionsmasse fast vollständig abgeschieden hat, sammelt man auf einem Filter, wäscht ihn mit A. etwas nach und trocknet ihn nach dem Abpressen. Er färbt mit Tannin gebeizte Baumwolle bläulich grün und gleicht im übrigen sehr dem Farbstoff aus Nitrosodimethylanilin und Dioxynaphtochinolin. Der entsprechende Farbstoff aus Nitrosomonoäthylanilin ist dem Farbstoff aus Nitrosomomomethylanilin und Dioxynaphtochinolin sehr ähnlich. (Patentbl. **21**. 873. DRP. 110604. 28/12. 99.; Zus.-Pat. zu 110603. 2/11. 98.; vgl. C. **1900**. II. 303).

Leopold Cassella & Co, Frankfurt a. M., *Neuerung in dem Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen aus β_1, β_2, α_4-Trioxynaphtalin.* Ersetzt man in dem Verf. des Patentes 110618 zur Darstellung von Azofarbstoffen aus β_1-, β_2-, α_4-Trioxynaphtalin die Diazoderivate der Amine durch diejenigen folgender Amidoazokörper: Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Benzol-α-zo-α_4-Naphtylaminsulfosäure (gemäfs Patent 84460. vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 103), so erhält man wertvolle (chromgebeizte Wolle und Baumwolle färbende) nachchromierbare Disazofarbstoffe. (Patentbl. **21**. 873. DRP. 110904. 14/2. 99.; Zus.-Pat. zu 110618. 10/12. 98.; vgl. C. **1900**. II. 303.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von substantiven Farbstoffen mittels Nitro-m-phenylendiamin, bezw. Nitro-m-toluylendiamin.* Statt des im Hauptpatent beschriebenen Zwischenkörpers aus einem Molekül Benzidin und einem Molekül m-Phenylendiamindisulfosäure wird hier der Zwischenkörper aus einem Molekül Benzidin und einem Molekül β_1-Naphtol-β_2-α_4-disulfosäure mit Nitro-m-phenylendiamin oder Nitro-m-toluylendiamin kombiniert.

Die so entstehenden Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle in satten bordeauxroten Tönen, welche sich besonders durch hervorragende Lichtechtheit und Säurebeständigkeit neben guter Waschechtheit auszeichnen. Charakteristisch für diese Farbstoffe ist ferner ihre aufserordentliche Ausgiebigkeit und Deckkraft. (Patentbl. 21. 874. DRP. 111 453. 8/8. 99.; Zus.-Pat. zu 105 349. 10/8. 98.; vgl. C. **1900**. I. 380 und früherer Zusatz: 107 731, C. **1900**. I. 1055.

Organische Verbindungen, verschiedene. **Kalle & Co.**, Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus p-Amidodimethylanilinthiosulfosäure und Dinitrochlorbenzol.* In der Amidodimethylanilinthiosulfosäure kann das eine Wasserstoffatom der Amidogruppe durch den Rest eines nitrierten Kohlenwasserstoffes ersetzt werden, wenn man jene Thiosulfosäure in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. A.) mit Dinitrochlorbenzol unter Zusatz von alkal. wirkenden Salzen oder Soda erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert das Natriumsalz des neuen Kondensationsprod. in bronzeglänzenden Blättchen aus, die in k. W. l. sind. Auf Zusatz von Mineralsäuren fällt die freie Säure als hellgelb gefärbtes krystallinisches Pulver aus. Sie ist selbst in h. W. nur wl. Wird das neue Kondensationsprod. reduziert, z. B. mit Zinkstaub und Salmiak, und hierauf oxydiert, so erhält man einen blauen basischen Farbstoff. (Patentbl. **20**. 792. DRP. 110 987. 12/3. 99.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung einer Nitroamidonaphtolsulfosäure.* Durch Nitrieren von β_1-β_2-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure in Lsg. von konz. Schwefelsäure bei etwa 0—5° wird eine Nitroamidonaphtolsulfosäure erhalten, bei welcher die Nitrogruppe wahrscheinlich in α_4-Stellung steht. Die α_4-Nitro-β_1-β_2-amidonaphtol-β_2-sulfosäure krystallisiert in gelblichen Nadeln. Sie ist in W. zl. und kann daraus umkrystallisiert werden. Die Salze, wie z. B. das Natron- und Kalksalz, sind ll. u. werden aus ihren Lsgg. leicht durch Kochsalz abgeschieden. Die Diazoverb. ist rot gefärbt und in W. ll. (Patentbl. **21**. 665. DRP. 110 369. 7/10. 99.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Triphenylmethanderivaten.* Die im Patent 106 497 (vgl. **1900**. I. 741) beschriebenen, durch Einw. primärer aromatischer Amine auf Benzylidenverbb. entstehenden Basen liefern bei der Einw. der Salze aromatischer Amine Basen der Diamidotriphenylmethanreihe gemäfs der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot CH(\cdot C_6H_4NH_2)(\cdot NHC_6H_5) + NH_2Alph = C_6H_5 \cdot CH(\cdot C_6H_4NH_2)(Alph,NH_2) + NH_2C_6H_5.$$

Dabei wird nicht $\cdot NH \cdot C_6H_5$ in $\cdot C_6H_4NH_2$ intramolekular umgelagert, sondern der Rest $\cdot NHC_6H_5$ wird durch den Rest $\cdot Alph.''NH_2$ des einwirkenden Amins ersetzt.

Die auf diese Weise gemäfs der folgenden Übersicht darstellbaren einfachen, gemischten und substituierten, zum Teil schon bekannten Diamidotriphenylmethanbasen bilden ein wertvolles Material für die Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen und Phenylakridinfarbstoffen.

Amidobenzylbase aus:	Wird umgesetzt mit:	F. des Triphenylmethanderivates
Benzaldehyd und Anilin	o-Toluidin	52°;
Desgleichen	m-Phenylendiamin	135°
Desgleichen	o-p-Toluylendiamin	180°
Benzaldehyd und o-Toluidin	m-Phenylendiamin	175°
Desgleichen	o-p-Toluylendiamin	205°

Amidobenzylbase aus:	Wird umgesetzt mit:	F. des Triphenylmethanderivates
o-Nitrobenzaldehyd und Anilin	o-Toluidin	nur amorph erhalten
Desgleichen	m-Phenylendiamin	250°
Desgleichen	o-p-Toluylendiamin	188°
o-Nitrobenzaldehyd und o-Toluidin . . .	o-Toluidin	142°
Desgleichen	m-Phenylendiamin	245°
Desgleichen	o-p-Toluylendiamin	240°
m-Nitrobenzaldehyd und Anilin	o-Toluidin	60°
Desgleichen	m-Phenylendiamin	182°
Desgleichen	o-p-Toluylendiamin	214°
m-Nitrobenzaldehyd und o-Toluidin . .	o-Toluidin	180°
Desgleichen	m-Phenylendiamin	174°
Desgleichen	o-p-Toluylendiamin	225°
p-Nitrobenzaldehyd und Anilin	o-Toluidin	136°
Desgleichen	m-Phenylendiamin	245°
Desgleichen	o-p-Toluylendiamin	220°
p-Nitrobenzaldehyd und o-Toluidin . . .	m-Phenylendiamin	170°
Desgleichen	o-p-Toluylendiamin	207°

(Patentbl. **21**. 823. DRP. 111041. 13/3. 98.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin-o-carbonsäure.* Zur Darstellung von Alkalisalzen der Phenylglycin-o-carbonsäure wird ein Gemisch von Anthranilsäure, deren Salzen oder Estern mit Polyhydroxylverbb. der Fettreihe und Ätzalkali, anstatt nach Patentschrift 105569 (**1900**. I. 381) bis zur B. von Indigoleukokörpern, nur bis zum Eintritt einer durch Gasentw. charakterisierten Reaktion erhitzt. In der Patentschrift ist die Verwendung von Glycerin, Mannit und Stärke durch bestimmte Beispiele erläutert. Während bei Anwendung von Mannit die theoretische Menge Alkali ausreicht, ist bei vielen in der Patentschrift 105569 genannten Polyhydroxylverbb. eine gröfsere Alkalimenge notwendig, um gute Ausbeuten zu erzielen. Die Abscheidung der gebildeten Amidosäure erfolgt im allgemeinen durch vorsichtige Neutralisation der wss., eventuell einzuengenden Lsg. des durch die Alkaliwirkung entstehenden Rohprod. (Patentbl. **21**. 823. DRP. 111067. 1/6. 99.)

M. Goldschmidt, Köpenick b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Oxalsäure.* Nach Merz und Weith (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 721 und **15**. 1507) werden Formiate durch rasches Erhitzen auf 440° in Oxalate übergeführt; während bei 360° im wesentlichen Carbonat entstehen soll. Dieses Verf. wird nun dadurch verbessert, dafs man den Alkaliformiaten vor dem Erhitzen Carbonate beimischt. Hierdurch wird eine glatte Überführung der Formiate in Oxalate erreicht, und zwar schon bei 360°. Es wird angenommen, dafs sich das Natriumformiat in Carbonat, Kohlenoxyd und Wasserstoff zers.; das Kohlenoxyd lagert sich sodann an das gebildete, bezw. zugesetzte Carbonat unter B. von Oxalat an. Durch den Zusatz von Carbonat wird die Ausbeute auf die theoretisch berechnete Menge erhöht. (Patentbl. **21**. 823. DRP. 111078. 5/5. 97.)

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Röfsler, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung nahezu sodafreien Cyannatriums.* Eine nahezu sodafreie Cyannatriumlauge wird aus einem Soda und Cyannatrium in beliebigen Mengenverhältnissen enthaltenden Gemisch dadurch gewonnen, dafs man in mäfsiger Wärme (33°) systematisch auslaugt, indem man zum Auslaugen einer frischen Charge die cyanidarme und sodareiche zweite Lauge der vorhergehenden Operation verwendet, wobei die Soda durch das Cyannatrium aus der Lösung verdrängt wird. Man kann auch die ganze Masse mit so viel W. auslaugen, dafs man alle Salze auf einmal in Lsg. bekommt und aus der gewonnenen, an Soda verhältnismäfsig reichen Lauge die Soda durch Zusatz von Cyannatrium bei etwa 33° ausscheidet. Eine weitere Ausführung

des Verf. besteht darin, dafs man die erhaltene sodarciche Lauge im Vakuum bis zu einer Konzentration eindampft, bei welcher sich nur Soda, aber kein Cyannatrium abscheidet. Ferner kann man die entstehende Lauge abkühlen und die hierbei sich abscheidenden wasserhaltigen Cyannatriumkrystalle in ihrem Krystallwasser schmelzen, wobei sich Cyannatrium in wasserfreiem Zustande abscheidet.

Auch durch weitergehendes Eindampfen der ursprünglich erhaltenen Lauge im Vakuum erzielt man Abscheiduug von wasserfreiem Cyannatrium.

Schliefslich erhält man wasserfreies Cyannatrium auch durch Einleiten von Blausäure oder blausäurehaltigen Gasen in konzentrierte, auf über 33° erhitzte Natronlauge, worauf sich dann nach einer der beschriebenen Methoden das Salz in wasserfreiem Zustande abscheiden läfst. (Patentbl. **21**. 823. DRP. 111 154. 24/8. 98.)

Max Fremery u. **Joh. Urban**, Oberbruch, Station Dremmen, *Vorbereitung der Cellulose zwecks direkter Auflösung.* Die Auflösung der Cellulose in Kupferoxydammoniak nach dem Verfahren des DRP. 98 642 (C. **98**. II. 911) oder in Chlorzink erforderte zur Herstellung einer 4% Cellulose enthaltenden Lösung acht Tage. Die Auflösung erfolgt aber viel rascher und bei Anwendung der entsprechenden Menge von Kupfer und Ammoniak fast zu einem doppelt so hohen Prozentsatz als sonst, wenn die Cellulose oder deren Derivate (Hydrocellulose, Cellulosehydrat) einer vorgängigen energischen Behandlung mit oxydierenden und reduzierenden Bleichmitteln unterworfen wird.

Als zweckentsprechende Bleichmittel können schwefligsaure Salze oder Chlor, sei es als Hypochlorit oder als in wss. Lsg. nascierendes Chlor oder als Chlorwasser, in Anwendung kommen. Die Konzentration des Bleichmittels und die Dauer seiner Einw. richtet sich in jedem Falle nach der besonderen Art des zur Lsg. verwendeten Cellulosematerials. Während z. B. eine relativ schwache Bleiche bei Baumwolle bereits den gewünschten Effekt hervorruft, bedarf Ramiefaser einer kräftigeren Behandlung; noch stärker mufs die Bleichflüssigkeit bei Holzstoffcellulose sein. Die Behandlung ist in allen Fällen energischer, als dies zu anderen Zwecken üblich ist. (Patentbl. **21**. 833. DRP. 111 313. 17/3. 99.)

Henry Solomon Wellcome, London, *Verfahren zur Darstellung der sauren Phenolester zweibasischer organischer Säuren.* Die Natriumverbindungen aromatischer Phenole wirken unter gewissen Bedingungen auf die Anhydride von Dicarbonsäuren unter B. der Natriumsalze saurer Alphylester ein. Die Reaktion mufs in einer neutralen Flüssigkeit ausgeführt werden, die vorzugsweise fähig ist, entweder das Natriumsalz oder das Anhydrid ohne chemische Einw. aufzulösen. Xylol, Toluol und Benzol eignen sich am besten zu diesem Zweck. Die theoretische Menge des Natriums wird vorteilhaft in Drahtform in die Flüssigkeit eingeführt. Es wird dann das Phenol hinzugesetzt und die Mischung, wenn nötig, erwärmt.

Nach Verschwinden des Natriums wird zu der noch heifsen, das Natriumsalz des Phenols entweder gelöst oder suspendiert enthaltenden Flüssigkeit das Anhydrid hinzugegeben. Die Reaktion tritt in den meisten Fällen sofort ein, in anderen Fällen kann sie durch kurzes Erwärmen zu Ende gebracht werden. Sie verläuft nach der Gleichung:

$$R{<}(CO)_2O + XONa = R(COOX)\cdot(CO\cdot ONa);$$

Dabei bedeutet R den Rest einer zweibasischen organischen Säure, X einen phenolartigen Rest. Die Gewinnung der gebildeten Natriumsalze erfolgt nach verschiedenen Verf. In den meisten Fällen können sie leicht mit W. ausgewaschen und in dieser Weise von dem Xylol getrennt werden. Die freien sauren Ester werden durch verd. Schwefelsäure aus der wss. Lsg. der Natriumsalze gefällt. In anderen Fällen, wo das Natriumsalz durch W. zu leicht verseifbar ist, erwies es sich als vorteilhaft, die Reaktion in Benzol auszuführen. Es wird nach Beendigung der Reaktion das Lösungsmittel auf dem Wasserbad abdestilliert und das getrocknete Natriumsalz in Abwesenheit von W. durch Säuren zersetzt.

Auf diese Weise werden dargestellt:

Saure Phenolcamphersäure, F. 100°; saure Thymolbernsteinsäure, F. 121—122°; saure Thymolphtalsäure, F. ?; saure Thymolcamphersäure, F. 90°; saure Guajacolcamphersäure, F. 112°; saure Guajakolbernsteinsäure, F. 75°; saure Carvakrolcamphersäure, unkrystallisierbarer Sirup; saure β-Naphtolcamphersäure, F. 120—121°; saure p-Bromphenolcamphersäure, F. 111°; saure o-p-Dibromphenolcamphersäure, F. 173°; saure m-Nitrophenolcamphersäure, F. 150°. (Patentbl. **21**. 868. DRP. 111 207. 28/4. 99.)

Neue Patente.*)

Kl. 12 i. Nr. 112 800 vom 8/8. 99. [19/7. 1900].

Bernhard Scheid, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von krystallisiertem Silicium.* Zur Darst. von reinem, krystallisiertem Si wird dem entsprechend der Gleichung:

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO$$

zusammengesetzten Gemisch von SiO_2 und C vor dem Erhitzen 5—30% (vom Gewichte der SiO_2) eines sauren, neutralen oder basischen Silikats der Alkalien, Erdalkalien oder Erden zugesetzt. Hierdurch wird die B. von Siliciumcarbid und die Verflüchtigung des Si verhindert. Am vorteilhaftesten hat sich die Verwendung eines sauren Wasserglases von der Formel $Na_2Si_2O_7$ erwiesen, und zwar 6—8 kg dieses Wasserglases auf 60 kg Quarzmehl und 24 kg Kohle.

Kl. 12 n. Nr. 113 086 vom 25/2. 98. [20/7. 1900].

R. Wedekind & Co., Uerdingen a/Rh., *Verfahren zur Herstellung von schwefelsäurefreiem Natriumbichromat.* Die Gewinnung des schwefelsäurefreien Natriumbichromats beruht auf der Beobachtung, daſs Na_2SO_4 in konz. Natriumbichromatlsgg. (D_{15}. 1,795) völlig unl. ist, während bei dem bisher üblichen (vgl. DINGLER's Polyt. Journ. **288**. 93 und 111) Konzentrieren bis zum D. 1,7 noch wesentliche Mengen Na_2SO_4 gel. bleiben. Die durch Auslaugen der Chromschmelze hergestellte Lsg. wird ohne Zusatz von H_2SO_4 eingedampft, bis sich ein beträchtlicher Teil des normalen Salzes in breiigem Zustande abgeschieden hat, und eine Probe der darüber stehenden Fl. beim Erkalten sofort fest wird. Alsdann versetzt man mit der berechneten Menge H_2SO_4 von 60—66° B., wobei sich Natriumbichromatlauge, D. 1,795, bildet, während die Gesamtmenge des Sulfats sich abscheidet und durch sofortige Filtration abgetrennt wird. Man kann auch eine Lauge, aus der die Hauptmenge des Sulfats in der gewöhnlichen Weise entfernt wurde, auf die D. 1,795 eindampfen, um die letzte Menge des Sulfats abzuscheiden. Zur Reinigung festen schwefelsäurehaltigen Bichromats behandelt man mit so viel W. oder Dampf, daſs die D. 1,795 beträgt, und filtriert von dem ungel. Sulfat.

Kl. 12 q. Nr. 113 128 vom 1/1. 99. [24/7. 1900].

Société chim. des Usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Lyon, *Verfahren zur Darstellung von Doppelsalzen des Wismuts mit Milchsäure und Gerbsäuren.* Während sich die bisher therapeutisch verwendeten organischen Wismutverbb. (Laktate, Gallate oder Tannate) in verdd. SS. auflösen, wodurch ihre Anwendung als Darmantiseptika sehr erschwert wird, zeigen die Doppelverbb. des Wismuts mit Milchsäure und Tannin oder Gallussäure gröſsere Widerstandsfähigkeit gegen verdd. SS., so daſs sie den Magen passieren, ohne merklich angegriffen zu werden. Die Doppelverbb. werden dargestellt durch Fällen des trimilchsauren Wismuts mit der theoretischen Menge Gerbsäure (Gallusgerbsäure, Gallussäure, Moringerbsäure, Katechugerbsäure, Kinogerbsäure, Kolagerbsäure, Kaffeegerbsäure, Chinagerbsäure etc.). Je nach den angewendeten Mengenverhältnissen erhält man verschiedene Verbindungen. Zur Darst. des *Wismutdilaktomonotannats*, $C_{50}H_{19}O_{15}Bi$, wird das aus 484 Tln. krystallisierten Wismutnitrats hergestellte Wismuthydroxyd in 310 Tln. Milchsäure, D. 1,21, zu Trilaktat gel., die k. Lsg. von 322 Tln. Gallusgerbsäure in der fünffachen Menge W. zugefügt. Das ausfallende Laktotannat wäscht man mit W. oder A. und trocknet bei mäſsiger Temperatur; grünlichgelbes, in W. nahezu unl. Pulver. Bei Anwendung der doppelten Menge von Tannin erhält man *Wismutmonolaktoditannat.* Die gleichen Verbb. lassen sich auch darstellen durch Digerieren von basischem Wismutmonotannat, bezw. Wismutditannat mit Milchsäure. Aus Wismuttrilaktat werden je nach den Mengenverhältnissen erhalten: *Wismutdilaktomonogallat, Wismutmonolaktodigallat* u. *Wismutmonolaktomonogallat.*

---

*) Vgl. Seite 462 u. 510.

Kl. 22 a. Nr. 112 914 vom 11/10. 98. [19/7. 1900].

Kalle & Co., Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen aus p-Diamidodiphenylamin-o-monocarbonsäure.* Die als Ausgangsmaterial verwendete *Diamidodiphenylamincarbonsäure* wird erhalten durch Reduktion des Kondensationsprod., welches bei der Einw. der Mononitro-o-chlorbenzoësäure auf p-Phenylendiamin entsteht. Sie besitzt die Konstitution: $(NH_2)^4 \cdot C_6H_4 \cdot (NH)^1 \cdot C_6H_4 \cdot (COOH)^2(NH_2)^4$. Bei der Einw. von 2 Mol. Nitrat in salzsaurer Lsg. geht die S. in eine ll. Tetrazoverb. über, die sich mit Aminen, Phenolen etc. in der üblichen Weise kombinieren läfst. Es werden so neue substantive Baumwollfarbstoffe gewonnen, u. zwar einfache Diazofarbstoffe durch Kuppelung mit 2 Mol. einer Naphtolmonosulfosäure oder einer Amidonaphtolmonosulfosäure; gemischte Disazofarbstoffe durch Kombination mit: a) je einem Molekül einer Naphtolmonosulfosäure, Naphtylaminmonosulfosäure oder Amidonaphtolmonosulfosäure, b) einem Molekül eines unsulfierten Phenols und einem Molekül einer Oxycarbonsäure, c) einem Molekül einer Amidonaphtolmonosulfosäure und einem Molekül eines unsulfierten Amins oder Diamins. Einfache oder gemischte Polyazofarbstoffe werden hergestellt durch Weiterdiazotieren des Zwischenprod. aus der Tetrazoverb. und einem Mol. eines weiter diazotierbaren Amins oder Amidophenols, bezw. deren Monosulfosäuren u. Kombination der Tetrazoverb. mit 2 Mol. Amidonaphtolmonosulfosäure oder 2 Mol. m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin oder je einem Molekül dieser Komponenten. Die verschiedenen blauen bis schwarzen Farbstoffe aus p-Diamidodiphenylamin-o-carbonsäure sind durch die Eigenschaft ausgezeichnet, auf der Faser beim Nachbehandeln mit Chromsalzen waschechtere Nüancen zu ergeben.

Kl. 22 d. Nr. 113 195 vom 10/4. 97. [20/7. 1900.]

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von blauen Baumwollfarbstoffen.* Die gemäfs der britischen Patentschrift 17 738 (1895) aus *peri-Amidonaphtolsulfosäuren* durch Erhitzen mit S u. Schwefelalkali dargestellten Farbstoffe, bezw. die Rohschmelzen lassen sich in zwei Farbstoffe zerlegen, von denen der eine Baumwolle rein blau anfärbt, während der andere braune bis braunschwarze Nüancen liefert. Die Rohschmelzen lösen sich zwar in grofsen Mengen W. vollkommen auf, entfernt man aber zunächst durch Auslaugen mit wenig W. den gröfseren Teil des überschüssigen Schwefelalkalis, so geht bei weiterem Auslaugen nur der blaue Farbstoff in Lsg., u. der braune Farbstoff bleibt ungel. zurück. Aus der Lsg. werden die blauen Farbstoffe z. B. durch Aussalzen mit Kochsalz, Fällen mit Chlorzink, Chlorzinksalmiak etc. abgeschieden.

Kl. 22 f. Nr. 112 833 vom 17/12. 99. [20/7. 1900].

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung roter Farblacke mittels des durch Kombination von β_1-Naphtylamin-α_1-sulfosäure und β-Naphtol erhaltenen Azofarbstoffes.* Der Azofarbstoff aus diazotierter β_1-Naphtylamin-α_1-sulfosäure und β-Naphtol giebt mit den Erdalkalimetallen, Al, Pb, Zn etc. Salze von leuchtend blauroter Nüance, beständig gegen SS. und Licht, selbst in kochendem W. unl. Zu ihrer Darst. werden entweder die Alkalisalze oder das NH_4-Salz des Farbstoffes oder die freie Farbsäure in wss. Lsg., bezw. Suspension in der Hitze mit suspendierten Metalloxyden, -hydroxyden oder -carbonaten oder mit Metallsalzlsgg. behandelt. Durch die freie Farbsäure wird z. B. $BaCl_2$ bei Kochtemperatur in den Farblack und die Mineralsäure zersetzt. Die Salze werden für sich oder mit Thonerdehydrat, Gips, Schwerspat, Blanc fixe etc. als Farblacke für Stein- und Buchdruck verwendet.

Kl. 22 h. Nr. 112 856 vom 2/3. 99. [20/7. 1900].

Julius Baetz, Harburg, *Verfahren zur Herstellung von Kopalharzpolituren.* Zur Herstellung einer brauchbaren Kopalpolitur wird der Kopal einer Vorbehandlung unterworfen: die darin enthaltenen ätherischen Öle werden durch Trocknen des gemahlenen Kopals an der Luft, eventuell unter Erwärmen (vgl. DRP. 87 673; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 735) entfernt.

Schluſs der Redaktion: den 13. August 1900.

Raikow, P. N. 519.
Reichard, C. 544.
Rosenheim, A. 527.
Sabatier, P. 528.
Sanders, W. M. 530.
Senderens, J. B. 528.
Scheibe, R. 542.
Schloesing, T. 523.
Shedden, F. 538.
Staudenmaier, L. 542.
Süss, P. 545.
Touren, C. 515.
Tschirch, A. 533.
Tsuruta, K. 514.
Vater, H. 542.
Wegscheider, R. 517.
Weigel, G. 533.
West, J. H. 519.
Wheeler, H. L. 530.
Wilson, H. A. 515.
Woringer, B. 531.
Wright, R. 545.
Zappa 545.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

„Der neben der Klassenzahl angegebene Buchstabe bezeichnet die durch die neue Klasseneinteilung vom 1. Juni d. J. ab eingeführte Unterklasse, zu welcher die Anmeldung gehört."

Klasse: 20. August 1900.

22a. B. 15856. **Farben**, Verfahren zur Erzeugung blauer oder blaugrüner bis schwarzer — auf Baumwolle und Seide. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 12/8. 94.

22d. F. 11271. **Baumwollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von blauen —. Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co. Elberfeld. 24/10. 98.

23a. W. 15162. **Ölsäure**, Verfahren zur Überführung der in Fetten und Ölen enthaltenen — in eine feste Fettsäure. Paul Wunder, Liegnitz. 8/5. 99.

53i. A. 6453. **Fleischextrakt**, Verfahren zur Gewinnung eines dem — an Wohlgeschmack ähnlichen Extrakts aus Bierhefe, Presshefe oder Weinhefe ohne Selbstgärung. Louis Aubry und die wissenschaftliche Station für Brauerei in München (a. V.), München. 20/5. 99.

28. August 1900.

6d. L. 14339. **Spiritus**, Verfahren zur Reinigung von — mittels unlöslicher Manganate und des elektrischen Stroms. J. H. Lavollay und G. E. Bourgoin, Paris. 26/5. 1900.

8k. R. 12645. **Bunteffekte**, Verfahren zur Erzeugung von — mittels basischer Farbstoff-Produkte auf Azofarbengrund; Zus. z. Pat. 118288. Rolffs & Co, Siegfeld b. Siegburg. 18/8. 98.

12i. W. 14839. **Kalkhydrat**, Verfahren und Einrichtung zur kontinuierlichen Gewinnung von — und Kohlensäure durch Brennen von kohlensaurem Kalk. Christian Westphal, Berlin. 30/1. 99.

22a. B. 24682. **Disazofarbstoffe**. Verfahren zur Darstellung schwarzer primärer — aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure; Zus. z. Pat. 71199. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 24/4. 99.

22b. F. 12162. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung seifechter — der Rhodolreihe; Zus. z. Anm. F. 11916. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 19/8. 99.

22d. B. 26094. **Baumwollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung brauner —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 28/12. 99.

23a. H. 22765. **Blumengerüche**. Verfahren zur Herstellung künstlicher — mittels eines „Jasmon" genannten Ketons $C_{11} H_{18} O$. Heine & Co., Leipzig. 18/9. 99.

Alleinige Inseraten-Annahme bei **Rudolf Mosse** Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die **60 mm breite Petitzeile** 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN NW.

Vor Kurzem erschien in unserem Verlage:

Ferd. Tiemann,

Ueber die drei Lemongrasölaldehyde des Herrn W. Stiehl.

50 Seiten in 8. — Preis **1 Mark.**

Geschichte und Systematik der

Indigo-Synthesen

mit specieller Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur.

Von

Arnold Reissert.

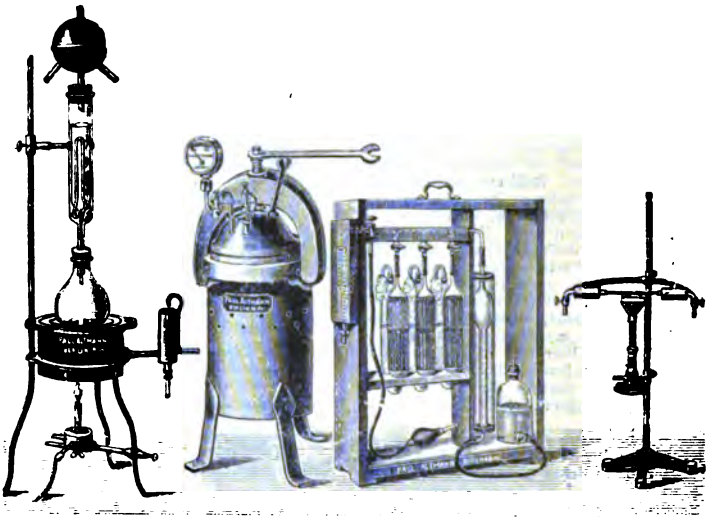
27 Seiten gr. 8. — Preis 1 Mark.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Nahrungsmittel-Branche!

Tüchtiger Mann, erfahren in Extractbereitung und Condensirung von Lebensmitteln und Getränken in Pulverform findet Lebensstellung **event.** als Associé. Offerten sub **K. F. 8546** an **Rudolf Mosse, Köln.** = Strengste Discretion. =

Einige tausend Kilo **Eudialyt** sowie einige Kilo **Didymoxyd** und **Ceroxyd** sind **billig** abzugeben. Angebote erbeten unter **J. K. 7319** an **Rudolf Mosse, Berlin SW.**

6 Stck. Gährbottiche aus Eichenholz

mit 35 hl Inhalt, nur wenig gebraucht, vorzüglich erhalten, sind veränderungshalber sehr preiswerth zu verkaufen. Reflectanten erfahren Näheres sub **L. V. 3514** **Rudolf Mosse, Leipzig.**

Caseïn

mehrere Qualitäten besonders preiswerth. **D. Müller & Co., Hamburg.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross -8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 ℳ.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Werthigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 10. S. 553–616.

Chemisches Central-Blatt.

1900. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauer in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Haenicke in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. Jas. Lewis Howe, Die achte Gruppe des periodischen Systems etc. 553. — Julius Tafel, Verlauf der elektrolytischen Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung 553. — Franz Streintz, Über die elektrische Leitfähigkeit von gepreßten Pulvern 553. — André Brochet, Unmöglichkeit der primären Bildung des Kaliumchlorats 553. — Edward C. Franklin und Charles A. Kraus, Über den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit einiger Substanzen, die in verflüssigtem Ammoniak gelöst sind 553. — C. Pomeranz, Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Benzaldehyd 554. — H. W. Bakhuis Roozeboom, Erstarrungspunkt der Mischkrystalle zweier Stoffe 555; Umwandlungspunkte bei den Mischkrystallen 555. — K. Stöckl u. L. Vanino, Zur Kenntnis kolloidaler Metallösungen. Erwiderung auf Zsigmondy's Angriff 555. — E. Wedekind, Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs 555.

Anorganische Chemie. André Brochet, Elektrolyse konzentrierter Lösungen von Hypochloriten 556. — Rudolf Uhlenhuth, Bemerkung zu der Abhandlung über Platinverbb. mit Hydroxylamin 556. — R. F. Weinland, Einwirkung von Natronlauge auf Arsenpentasulfid 556. — A. Debierne, Über das künstliche radioaktive Barium 557. — Eug. Demarçay, Über das Gadolinium 557. — K. A. Hofmann, Über Eisenpentacyanverbb. 557. — C. Loring Jackson und J. H. Derby, Über das Ferrojodid 559.

Organische Chemie. Arthur Lachman, Die Darstellung von Zinkäthyl 560. — Henry B. Hill, Über Nitromalonsäurealdehyd 560. — E. Wedekind, Neue Synthese von Ketonen 561. — Hans Stobbe, Umlagerung gefärbter ungesättigter Dicarbonsäuren in ihre farblosen Stereoisomeren 561. — Richard Meyer, Über Bildungs- und Festigkeitsverhältnisse gewisser Säureamide 562. — Angelo Angeli u. Francesco Angelico, Über eine Reaktion der Nitrosoderivate 563. — Alfred Tingle, Reaktionen von Anilin und Hydroxylamin mit hydroxylhaltigen und ungesättigten Verbb. 563. — E. Bamberger, Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole 564. — Arthur Friedl, Über einige Amidoderivate des Methylphloroglucins 564. — J. Herzig und J. Pollak, Über die Halogenderivate der Phloroglucine 565. — William B. Bentley, Einwirkung von Salpetersäure auf Vanillin 565. — Wilhelm Wislicenus, Über die Isomerie der Formylphenylessigester 566. — G. Massol, Thermisches Studium der Gallussäure (Trioxybenzoësäure) 568; Thermisches Studium der Pyrogallolcarbonsäure 569. — H. Limpricht, Über die p-Toluyl-

p-benzoësäure etc. 569; Über die o-Xylolphtaloylsäure etc. 570; Über die p-Toluyl-β-propionsäure 571. — L. Rügheimer u. F. Fehlhaber, Über Homologe des Hippuroflavins 571. — Ph. Barbier, Über das Citral etc. 573. — Francesco Angelico, Über die Dioxime des Camphers 573. — H. Thoms, Bestandteile des Cascarillöls etc. 574. — Richard Meyer, Über einige Thioderivate der Di- und Triphenylmethanreihe 575. — A. Seyewetz, Über die Zusammensetzung von Verbb. etc. 575. — A. Heffter, Zur Kenntnis der Embeliasäure 576. — A. Hilger, Über den Farbstoff des Safrans 576. — Ludwig Wolff, Über Substitutionsprodukte der Tetronsäure 576. — M. Kuhara u. M. Chikashigé, Bildung von Indigo aus Diphenyldiketopiperazin 581. — Ernst Schmidt, Über einige Ketonbasen 581. — H. Hartong van Ark, Über die Einwirkung von Bromacetophenon auf Pyridin 581; Über die Einwirkung von Bromacetophenon auf Piperidin 582. — Henry L. Wheeler und Bayard Barnes, Über molekulare Umlagerungen von Thiocarbaminsäureestern 583. — O. Cohnheim u. H. Krieger, Das Verhalten der Eiweifskörper zu Alkaloidreagenzien, zugleich eine Bestimmung der gebundenen Salzsäure 584.

Physiologische Chemie. A. Tschirch und H. Kritzler, Mikrochemische Unterss. über die Aleuronkörner 585. — P. Petit und G. Labourasse, Über die stickstoffhaltigen Substanzen des Malzes 586. — A. Fernbach und L. Hubert, Einfluſs der Phosphate etc. auf das proteolytische Enzym des Malzes 586. — Oscar Lövinson, Keimungs- und Wachstumsversuche an Erbsen 586. — P. Kosaroff, Wirkung der Kohlensäure etc. 586. — E. Hédon, Über die Agglutination der Blutkörperchen durch chemische Mittel etc. 587. — Henri Stassano, Über die Bedeutung des Kernes für die Bildung des Hämoglobins etc. 587. — J. Boy-Esens, Schwankungen im Fettgehalt der Milch etc. 587. — H. Lührig, Über Resorptionsfähigkeit etc. einiger Nahrungsfette 587. — Jacob Bechhold, Der Kreislauf der Fette 587. — Eduardo Filippi und Francesco Motolese, Ausscheidung des Formaldehyds 588. — Armand Gautier, Die Menstruation und die Brunst der Tiere etc. 588. — P. Bourcet, Über das normale Jod des Organismus etc. 588. — Cesare Paderi, Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung 588. — Zoltán v. Vámossy, Ist Phenolphtaleïn ein unschädliches Mittel zum Kenntlichmachen von Tresterweinen? 589.

Pharmazeutische Chemie. H. J. Möller, Über gefärbte Gläser 589. — A. H. Woltersdorf und W. O. Richtmann, Die Inversion von Rohrzucker in verschiedenen pharmazeutischen Präparaten 589. — C. Hartwich und E. Dünnenberger, Über eine als Jaborandi in den Handel gekommene Alcornocorinde etc. 590. — Julius Altschul, Tanocol etc. 590. — C. Virchow, Über den Keimgehalt der Eiweifs-, im besonderen der Milcheiweifspräparate 591. — K. Kornauth u. O. von Czadek, Über ein neues Nährpräparat „Fersan" 591. — Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten 591.

Agrikulturchemie. Richard Windisch, Einwirkung des Kalkhydrats auf die Keimung 592. — B. Sjollema, Entwickelung und schädliche Wirkung von Senföl aus Rapskuchen 592.

Analytische Chemie. Frank X. Moerk, Zur Gasanalyse 593. — Rob. Henriques und Otto Mayer, Neue Methode zur Bestimmung des Gesamt-, des freien und des kohlensauren Alkalis in Seifen 593. — Federico Martinotti, Analysen der Kalkböden von Monferrato etc. 593. — Fr. Faktor, Einwirkung des Natriumthiosulfats auf einige Metallsalze etc. 594. — H. Mennicke, Zur Analyse der Blei- und Zinnerze etc. 594. — Max Schneider, Die Prüfung des Himbeersaftes, resp. Himbeersirups 594. — G. Fabris, Über künstliche Terpentine 595; Analysen von Teer etc. 595. — P. Süfs, Zum Nachweise von Natriummono- und bicarbonat in der Milch 596. — A. Sanna Pintus, Über eine schnelle Methode zum Nachweis von Abrastol im Wein 596. — A. Conrady, Nachweis von Salicylsäure 596. — O. Langkopf, Nachweis von Salicylsäure 596. — A. Conrady, Nachweis von Salicylsäure 596. — O. Langkopf, Nachweis von Salicylsäure 597. — J. E. Gerock, Zum Nachweise von Salicylsäure 597. — C. Gaebler, Die quantitative Bestimmung des Wismuts 597. — A. Hilger, Eine Methode der quantitativen Bestimmung der Äpfelsäure 597. — M. Tortelli und R. Ruggeri, Bestimmung der absoluten (inneren) Jodzahl der Fettsubstanzen 598. — H. M. Gordin, Die Anwendung der modifizierten alkalimetrischen Methode auf die Wertbestimmung des Opiums etc. 599.

Technische Chemie. W. C. Heraeus, Neue Apparate aus Aluminium 599. — Theodor Meyer, Betriebsresultate von Tangentialsystemen 599. — Theodor Koydl, Veränderungen des Rohzuckers beim Lagern 600; Beitrag zur Inversion von Melassen 600. — H. Hanow, Brauwasserunterss. 600. — Roberto Lepetit, Über die Funktionen des Brasilins etc. 601. — G. Kraemer, Über das Diatomeenwachs etc. 601. — A. Samtleben, Über den Einfluſs von Lichtgebern 601. — Arthur Lachman, Acetylen als Brenngas in chemischen Laboratorien 602.

Bibliographie 602. — **Patente** 604. — **Neue Patente** 614.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. **Nr. 10.** **5. September.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

Jas. Lewis Howe, *Die achte Gruppe des periodischen Systems und einige von ihren Problemen.* Der Vf. bespricht ausführlich die Geschichte der Entdeckung der 9 Metalle der achten Gruppe, die chemischen Eigenschaften der einfachen und komplexen Verbb. dieser Metalle und ihre Stellung im periodischen System. (Chem. News **82**. 15—17. 30—33. 37—39. 52—54. 13/7.—3/8.) BODLÄNDER.

Julius Tafel, *Über den Verlauf der elektrolytischen Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung.* (Z. physik. Ch. **34**. 187—228. 17/7. — C. **1900**. II. 411.) BODLÄNDER.

Franz Streintz, *Über die elektrische Leitfähigkeit von gepreſsten Pulvern. I. Mitteilung. Die Leitfähigkeit von Platinmohr, amorphem Kohlenstoff und Graphit.* Es wurden die Pulver in cylindrischen Hohlräumen in Hartgummi so lange zusammengepreſst, bis der Widerstand konstant wurde. Die Widerstandsmessung erfolgte nicht an der ganzen Säule des gepreſsten Pulvers, sondern zwischen zwei in die Säule eingefügten Platinelektroden. Für *Platinmohr* ist der spezifische Widerstand $0{,}92\,(1 + 0{,}00145\,t)$, während er für festes Platin $0{,}14\,(1 + 0{,}004\,t)$ ist. Es ist also der Widerstand des Pulvers $6^1/_2$ mal so groſs, sein Temperaturkoeffizient etwa halb so groſs wie bei dem festen Metall. *Lampenruſs* hat einen spezifischen Widerstand von etwa 40000 Ohm und einen Temperaturkoeffizienten von etwa $-1\,\%$. Der Widerstand nimmt wie bei den Elektrolyten bei steigender Temperatur ab. *Graphitpulver* hat den spezifischen Widerstand $21{,}9\,(1-0{,}0013\,t)$. Auch hier sinkt der Widerstand bei der Erwärmung aber weit weniger als bei amorphem Kohlenstoff. Fester Graphit hat nach MURAOKA den spez. Widerstand $12{,}20\,(1-0{,}000739\,t + 0{,}000000273\,t^2)$. Lichtkohle steht dem Graphit weit näher als dem amorphen Kohlenstoff. (Monatshefte f. Chemie **21**. 461—81. Mai. Göttingen. Physik.-chem. Inst.) BODLÄNDER.

André Brochet, *Über die Unmöglichkeit der primären Bildung des Kaliumchlorats auf elektrolytischem Wege.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 611—14. — C. **1900**. II. 153.) ROTH.

Edward C. Franklin und **Charles A. Kraus**, *Über den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit einiger Substanzen, die in verflüssigtem Ammoniak gelöst sind.* In Fortsetzung ihrer früheren Arbeit (Amer. Chem. J. **20**. 839; C. **1900**. I. 1188) suchen die Vff. die von ARRHENIUS (Z. physik. Ch. **4**. 96; C. **89**. II. 434) aufgestellte Formel zu prüfen, die für die Leitfähigkeit, als Temperaturfunktion betrachtet, einen Exponentialausdruck liefert. In Übereinstimmung hiermit weisen die untersuchten 8 Elektrolyte ein Maximum der Leitfähigkeit bei Lösung in verflüssigtem NH_3 auf. Dieser Übergangspunkt ist früheren Beobachtern oft wohl deshalb entgangen, weil er bei sehr niedrigen Temperaturen liegt. Dieselben werden durch Eintauchen des (genau beschriebenen) elektrolytischen Troges in Ä.-CO_2-Gemisch erhalten und mit einem Lufthermometer gemessen. So gestatten NH_3-Lagg. Veränderungen

der Temperatur in weitem Umfang, ohne das Glas des elektrolytischen Troges anzugreifen, was bei keinem anderen Lösungsmittel gleich gut möglich ist.

Die Vff. untersuchten *Lösungen von Ammoniumjodid, -bromid, -chlorid, Kaliumjodid, Kupfernitrat, Schwefel, Paranitrophenol in bezug auf ihre Leitfähigkeit in flüssigem NH_3, sowie Kaliumjodid*, gel. in Methylamin, welches ein gutes Lösungsmittel für viele Jodide und Bromide ist. Die folgenden Tabellen, in denen T die absolute Temperatur, μ_T die Leitfähigkeit bedeutet, geben die Resultate der Vff. im Auszug wieder.

NH_4J		NH_4Br		NH_4Cl		$Cu(NO_3)_2$			
T	μ_T	T	μ_T	T	μ_T	T	μ_T	T	μ_T
235	162,9	250	106,5	262	76,0	255	102,7	276	182,8
248	177,7	261	110,2	273	76,6	271	106,3	298	192,6
268	204,2	274	112,9	279	76,9	284	106,3	312	194,7
281	216,1	283	113,7	290	75,3	292	104,6	323	184,6
291	221,5	294	110,6	298	68,8	298	103,2	354	134,0
302	223,1	308	106,0	KJ		S		KJ in CH_3NH_2	
305	225,9	327	95,8						
308	227,3	354	72,3	240	159,1	248	80,9	239	19,4
312	224,9	373	55,1	261	185,6	264	86,0	249	20,1
318	224,2	383	44,9	288	199,8	283	88,8	258	20,2
335	207,7	390	38,2	307	192,8	301	86,5	276	18,6
353	181,4	395	26,2	324	174,0	324	78,2	293	16,0
				347	156,3	412	11,0	423	0,1

Bei Lagg. von metallischem K, Na, Li ist die Leitfähigkeit durchweg eine zunehmende Temperaturfunktion, doch braucht für dieselben keine Abweichung von der Theorie vorzuliegen, da hier flüssiges NH_3 chemisch (unter Amidbildung) einwirkt. Bemerkenswert ist noch, daſs die Leitfähigkeit der Lagg. auch oberhalb der kritischen Temperatur bestehen bleibt. (Amer. Chem. J. **24**. 83—93. Univ. Kansas.) SOMMERFELDT.

C. Pomeranz, *Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Benzaldehyd.* Bei der Einw. von Natriumhydroxyd auf Benzaldehyd findet ein Zerfall des letzteren in Benzoësäure und Benzylalkohol statt. Um über den Verlauf dieser Rk. Aufschluſs zu gewinnen, wurde die Geschwindigkeit der Rk. in 75%ig. A. als Lösungsmittel bei 30° messend verfolgt. Wenn die Rk. nach dem Schema erfolgt:

$$2C_6H_5\cdot CHO + NaOH = C_6H_5COONa + C_6H_5CH_2OH,$$

ist die Rk. eine solche dritter Ordnung. Für die Berechnung des Ausdrucks, der konstant sein muſs, ist es dabei gleichgültig, ob der undissociierte Teil oder die Ionen des Ätznatrons an der Rk. beteiligt sind; es wird, da die Konzentration der Na-Ionen konstant bleibt, der Dissociationsgrad des Ätznatrons durch den Verbrauch von freiem Ätznatron nicht geändert. Die Verss. ergaben, daſs bei kleineren Anfangskonzentrationen der Ausdruck für eine Rk. dritter Ordnung nahe konstant ist, daſs bei gröſseren Konzentrationen aber der Gang der Rk. besser durch die Konstante einer Rk. vierter Ordnung ausgedrückt wird. Als Benzaldehyd im groſsen Überschuſs angewandt wurde, so daſs nur die Menge des Alkalis als variabel anzusehen war, ergab sich Konstanz nur für einen Ausdruck zweiter Ordnung, nach welchem also 2 Mol. Ätznatron an der Rk. beteiligt sind. Der Vf. erklärt dies so, daſs zunächst eine Addition des Ätznatrons an 2 Mol. Benzaldehyd stattfindet, und daſs in einem zweiten Stadium das Additionsprod. zerfällt.

$$2C_6H_5\cdot CHO + NaOH = (C_6H_5CHO)_2\cdot NaOH$$
$$(C_6H_5\cdot CHO)_2\cdot NaOH = C_6H_5\cdot COO + Na + C_6H_5CH_2OH.$$

Nur in den konz. Lagg. ist, wenn wenig Benzaldehyd zugegen ist, die Rk. scheinbar vierter Ordnung, weil in ihnen der Zerfall des Additionsprod. im Vergleich zu seiner B. sehr langsam erfolgt. In den verd. Lagg. ist die Rk. dritter Ordnung, weil B. und Zerfall des Additionsprod. sich schnell folgen. (Monatshefte f. Chemie **21**. 389—406. Mai.) BODLÄNDER.

H. W. Bakhuis Roozeboom, *Über den Erstarrungspunkt der Mischkyrstalle zweier Stoffe.* (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **3**. 414—44. Amsterdam. — C. **1900**. I. 7.) BODLÄNDER.

H. W. Bakhuis Roozeboom, *Über die Umwandlungspunkte bei den Mischkrystallen.* (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **3**. 445—63. Amsterdam. — C. **1900**. I. 8.) BODLÄNDER.

K. Stöckl u. **L. Vanino**, *Zur Kenntnis kolloidaler Metalllösungen. Erwiderung auf Zsigmondy's Angriff.* (Vgl. Z. physik. Ch. **33**. 63; C. **1900**. I. 942.) Die Polarisation des Lichtes durch die Goldlagg. ist so stark, daſs sie nicht durch kleine Mengen Staub, wie sie auch im destillierten W. vorhanden sind, verursacht sein kann. Die von den Vff. dargestellten „Lösungen" haben genau dieselbe Beschaffenheit wie die von ZSIGMONDY untersuchten. Die Vfl. halten daran fest, daſs die „kolloidalen Goldlagg." in Wirklichkeit Suspensionen seien. (Z. physik. Ch. **34**. 378—79. 31/7.) BODLÄNDER.

E. Wedekind, *Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs.* (Vgl. Vf.: „Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs, mit besonderer Berücksichtigung des asymmetrischen Stickstoffs in der aromatischen Reihe". Leipzig **1899**.) Die Verss. des Vf.'s erstreckten sich hauptsächlich auf die aromatischen und ringförmigen Ammoniumbasen. Die Additionserscheinungen hängen anscheinend nicht so sehr vom Gewicht der MM., wie von der verschiedenartigen Konstitution u. Raumerfüllung ab. Verzweigungen der Kohlenstoffketten, sowie der stark negative Charakter der Phenylgruppe wirkt störend, und läſst sich die Unbeständigkeit gewisser aromatischer Ammoniumsalze, die Nichtexistenz quaternärer Diphenylammoniumsalze auf die Ggw. mehrerer negativer Radikale zurückführen, da der dreiwertige Stickstoff ungern zwei negative Radikale aufnimmt. Reaktionsbeschleunigend wirken die Doppelbindung im Allyl, sowie die Substitution des Methyls im Äthyl durch das Phenyl. Jedoch sind die Schwierigkeiten zur B. eines gewissen Systems keine absoluten. So spielen anscheinend die Alkylgruppen, je nachdem sie sich fertig in einem tertiären Amin vorfinden oder erst an ein solches addiert werden, eine verschiedene Rolle: erst in dem Moment, wo das neue System fertig gebildet ist, erscheinen alle Komponenten wieder gleichwertig, und der Unterschied zeigt sich nur in den Ausbeuten. — Um die Bedingungen zu erkennen, unter welchen inaktive Stereoisomere existenzfähig sind, wurde das *Phenylmethylallylbenzylammoniumhydroxyd*, $N(C_6H_5)(CH_3)(C_3H_5)(C_6H_5CH_2)OH$, näher untersucht, dessen Salze in zwei stereoisomeren Reihen auftreten, lediglich unterschieden durch die Reihenfolge der eingeführten Radikale. Während das Additionsprod. von Allyljodid an Methylbenzylanilin identisch ist mit dem von Benzyljodid und Allylmethylanilin, erwies sich die Kombination Methyljodid + Benzylallylanilin davon verschieden, u. es gelang nicht, die eine Kombination in die andere überzuführen. — Auf Grund weiterer Deduktionen, in bezug deren auf die Originalarbeit verwiesen werden muſs, kommt Vf. zu folgenden Ergebnissen: „Der Stickstoff ist in allen Verbb. fünfwertig, vermag aber nicht, in jeder Erscheinungsform sämtliche Valenzen zu äuſsern, da die Schwingungsbahnen

bereits vorhandener Radikale auf die Annäherung gewisser Atomgruppen hindernd wirken. In unsymmetrischen Ammoniumverbb. mit dynamisch kleinen Radikalen findet eine fortwährende Permutation statt, die es niemals zu einer konstanten schraubenförmigen Anordnung kommen läßt; in dem Maße, wie die betreffenden Radikale wachsen, verlangsamen sich die oszillierenden Platzveränderungen, aber ehe die innere Stabilität vorhanden ist, erreicht das System die Grenze der Raumerfüllung, d. h. es wird entweder gar nicht gebildet, oder es zerfällt unter Mitwirkung mechanischer Einflüsse äußerst leicht unter Rückbildung einer dreiwertigen Stickstoffverb." Auch der Übergang der labilen pentavalenten Stickstoffkonfiguration (Doppeltetraëder) in die stabile (Pyramide) erklärt sich am einfachsten durch Annahme einer intermediären trivalenten Verb. Thatsächlich gehen Verbb. wie das Triäthylamindibromid, die Dialkylanilinoxyde u. a. mit Hilfe einfacher chemischer Operationen unter Verlust von Halogen oder Sauerstoff in die ihnen zu Grunde liegenden tertiären Amine über, die bei Ggw. von SS. die entsprechenden Ammoniumsalze liefern. — In der an den Vortrag sich anschließenden Diskussion erklärt VAUBEL, daß die angeführten Thatsachen sich auch durch die von ihm angegebene Anordnung der Stickstoffvalenzen erklären lassen. VAN'T HOFF weist darauf hin, daß die vom Redner beobachtete Isomerie möglicherweise auf einer Umwandlung einer Allylen- in eine Propenylgruppe beruhe, was WEDEKIND für ausgeschlossen hält, da die betreffenden Rkk. sämtlich in der Kälte ausgeführt wurden. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1899**. 103 bis 108. [19/9.* 1899. München.] Tübingen.) ROTH.

Anorganische Chemie.

André Brochet, *Über die Elektrolyse konzentrierter Lösungen von Hypochloriten.* Es findet, solange die Menge des Hypochlorits groß ist, hauptsächlich eine Reduktion des Hyperchlorits an der Kathode statt; die Reduktion bleibt lange konstant, sinkt dann auf einen kleinen Wert und bleibt dann wieder konstant. Umgekehrt verhält sich die Oxydation, d. h. die B. von Hypochlorit aus Chlornatrium. Sie ist zuerst klein und steigt dann bis auf einen konstanten Wert. Eine Zunahme des aktiven Chlors, d. h. eine nützliche Stromarbeit findet erst statt, nachdem die Konzentration des Hypochlorits auf einen gewissen Wert gesunken ist. Es ist deshalb keine Aussicht, selbst bei Anwendung von Chromat durch Elektrolyse direkt konz. Lagg. von Hypochlorit darzustellen. Auch wenn man von einer konz. Lag. ausgeht, kommt man nach einiger Zeit auf dieselbe Lg., wie wenn man von einer alkal. Chlornatriumlsg. ausgeht. Die Alkalität hat keinen merklichen Einfluß auf die Reduktion des Hypochlorits. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 340—43. [30/7.*].) BODL.

Rudolf Uhlenhuth, *Bemerkung zu der Abhandlung über Platinverbindungen mit Hydroxylamin.* Vf. ist von LOSSEN darauf aufmerksam gemacht worden, daß die von ihm S. 12 beschriebenen Platinverbb. des Hydroxylamins schon früher (LIEBIG's Ann. **246**. 239; C. **88**. 1027) von ALEXANDER in LOSSEN's Laboratorium dargestellt worden sind. Die Priorität betr. Unters. u. Beschreibung der fraglichen Verbb. muß also ALEXANDER zuerkannt werden; Vf. hat aber durch seine Arbeit die frühere nicht nur bestätigt, sondern auch Ergänzungen dazu gebracht, die er hervorhebt. (LIEBIG's Ann. **312**. 235—36. 8/8.) HELLE.

R. F. Weinland, *Über die Einwirkung von Natronlauge auf Arsenpentasulfid.* Vf. hat mit P. LEHMANN untersucht, ob sich Natriumäthylat an *Arsenpentasulfid* ebenso anlagert wie an Schwefelkohlenstoff (Bildung von Xanthogenaten): $As_2S_5 + 3NaOC_2H_5 = AsS(ONa)_2 \cdot SC_2H_5 + AsS(ONa)(SC_2H_5)_2$. Beim Arbeiten in gewöhnlichem, absolutem A. (99½ %ig.) bilden sich aber keine Äthylverbb., sondern ein Ge-

misch von Natriumsulfarsenat und Natriumdisulfoxyarsenat: $2As_2S_5 + 12NaOC_2H_5 + CH_2O = AsS_4Na_3 + 3AsS_3O_2Na_3 + 12C_2H_6O$. Vff. fanden, daſs entgegen der von BERZELIUS stammenden Angabe in allen Lehrbüchern Arsenpentasulfid sich in Natronlauge nicht zu Sulfarsenat u. Arsenat löst, sondern daſs nach der Gleichung: $As_2S_5 + 12NaOH = AsS_4Na_3 + 3AsS_3O_2Na_3 + 6H_2O$ ein Gemisch von Sulfarsenat und Disulfoxyarsenat entsteht. Aus einer Lsg. von Arsenpentasulfit in der berechneten Menge Natronlauge scheidet sich beim Ansäuern nur ein Teil des Arsens als Pentasulfid wieder ab. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1899**. 657—59. 1900. [19/9.* 1899.] München.) RASSOW.

A. Debierne, *Über das künstliche radioaktive Barium.* Radioaktive Bariumsalze können durch Induktion hergestellt werden, indem man entweder Chlorbarium in eine Lsg. von Aktinium (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 906; C. **1900**. I. 1059) bringt und auskrystallisiert, oder indem man aus der Lsg. durch Schwefelsäure das Sulfat fällt (vgl. GIESEL, WIEDEMANN's Ann. **69**. 91; C. **1900**. I. 84). Die radioaktiven Bariumpräparate sind in vieler Hinsicht den aus Uranpecherz abgeschiedenen Bariumverbb. ähnlich. Die Aktivität haftet dem Barium an und wird mit ihm von einer Verb. in die andere übergeführt. Die Strahlen ionisieren Gase, erregen die Phosphoreszenz des Bariumplatincyanürs, sind photographisch wirksam und werden zum Teil durch ein magnetisches Feld abgelenkt. Das wasserfreie Chlorid ist selbstleuchtend. Durch Krystallisation läſst sich das induzierte Chlorbarium ebenso wie das aus Uranpecherz in eine wirksamere Fraktion, welche zuerst anschieſst, u. eine minder wirksame zerlegen. Dagegen unterscheidet sich das aktivierte Barium von dem radiumhaltigen dadurch, daſs es nicht das Spektrum des Radiums giebt, auch wenn seine Aktivität weit stärker ist, als die von Radiumpräparaten, die ein deutliches Spektrum geben. Ferner nimmt die Radioaktivität des aktivierten Chlorbariums mit der Zeit ab, während die des radiumhaltigen Chlorbariums zuerst steigt u. dann konstant bleibt. Die induzierte Aktivität des Chlorbariums rührt nach Ansicht des Vf.'s weder von eingeschlossenem Radium, noch von eingeschlossenem Aktinium her. Es spricht dafür, daſs die Aktivität erst nach längerer Berührung mit den Aktiniumpräparaten eintritt, und daſs sie allmählich verschwindet. Das durch Induktion aktivierte Barium steht in seinen Eigenschaften zwischen Barium u. Radium. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 333—35. [30/7.*].) BODLÄNDER.

Eug. Demarçay, *Über das Gadolinium.* Es wurden gröſsere Mengen Gadoliniumnitrat und Gadoliniummagnesiumnitrat dargestellt. Ersteres Salz hat 6 Mol. Krystallw. und schm. bei 91,5—92°, letzteres schm. bei 77,5—78°. Nach spektroskopischer Unters. enthielten die Salze nur eine Spur Yttrium. Spuren von Terbium machten sich nur bei genauer Betrachtung der aus den Salzen dargestellten Erde durch einen schwach gelblichen Schimmer des anscheinend rein weiſsen Präparates bemerkbar. Es wurde das Linienspektrum des Gadoliniums zwischen λ 4583,1 und 3511,7 photographisch aufgenommen. Am meisten charakteristisch und anhaltend sind die Linien 3549,3 und 3545,7, die es gestatten, Gadolinium in fast allen Rohpräparaten seltener Erden nachzuweisen. Das dem Gadolinium zugeschriebene Atomgewicht 155 scheint etwas zu hoch zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 343—45. [30/7.*].) BODLÄNDER.

K. A. Hofmann, *Über Eisenpentacyanverbindungen.* Das Ausgangsmaterial für die Eisenpentacyanverbb. bildet das Nitroprussidnatrium. Wie immer man in diesem die Nitrosogruppe zur Rk. bringen mag, die entstehenden Prodd. enthalten auſser den fünf Cyanresten stets noch einen sechsten Bestandteil des Komplexes; dieser ist im Folgenden nach WERNER's Vorgange durch eine Klammer {} von den auſserhalb stehenden, frei beweglichen Alkaliatomen abgeschlossen. Das ohne Veränderung des

chemischen Charakters der Verbb. entweichende Krystallwasser ist in Klammern () angegeben.

Durch NaOH entsteht aus *Nitroprussidnatrium*, dem *nitrosopentacyanferrisauren Natrium* (*Ferripentacyan-*, resp. *Prussinitrosonatrium*), 1. $\{Fe^{III}Cy_5NO\}Na_2(+ 2H_2O)$, bei gewöhnlicher Temperatur eine rotgelbe Ferroverb. 2. $\{Fe^{II}Cy_5NO_2\}Na_4$, das *nitrilopentacyanferrosaure Natrium*, besser *Ferropentacyan-* resp. *Prussonitritnatrium* genannt (früher Z. anorg. Ch. **11**. 279; C. **96**. I. 801 als quaternäres Nitroprussidnatrium beschrieben), indem die Nitrosogruppe durch das Ferrieisen zur Nitrogruppe oxydiert wird, wobei Reduktion des Eisens zur Ferroform stattfindet; durch Oxydation mittels $KMnO_4$ in alkalischer (NaOH oder KOH) Lsg. bei etwa 0° geht dieses in die entsprechende, tief karmoisinrote krystallwasserfreie Ferriverb. 3. $\{Fe^{III}Cy_5NO_2\}Na_3$, resp. NaK_2 oder K_3, das *nitritopentacyanferrisaure Natrium*, resp. Kalium oder *Ferripentacyan-*, resp. *Prussinitritnatrium* über. Die Reduktion der Ferri- zur Ferroverb. erfolgt unter ähnlichen Bedingungen, wie diejenige des Ferricyankaliums, nämlich in alkal. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur, besonders leicht und charakteristisch aber durch Schwefammonium; auch durch verd. H_2SO_4 wird eine Reduktion, aber eine solche der NO_2-Gruppe bewirkt, dabei bildet sich *Prussinitrosowasserstoff*.

Aus Verb. 1. oder 2. läßt sich in alkal. Lsg. bei niederer Temperatur die NO-, resp. NO_2-Gruppe durch H_2S, Phenylhydrazin, NH_2OH, Aldehyd, Aceton oder durch Oxydationsmittel wie Hypobromit, PbO_2 oder H_2O_2 entfernen, dafür tritt H_2O in den Komplex ein unter B. des in gelben, doppeltbrechenden, in W. sll. Prismen krystallisierenden *aquopentacyanferrosauren Natriums*, *Ferropentacyan-* resp. *Prussoaquonatriums*, 4. $\{Fe^{II}Cy_5H_2O\}Na_3(+ 7H_2O)$ (früher Z. anorg. Ch. **12**. 148; C. **96**. II. 87 Prussidnatrium genannt). Das im Komplex vorhandene Wassermolekül entweicht beim trocknen Erhitzen unter gleichzeitiger Zers. des Moleküls, wobei Eisenhexacyanverbb., vermutlich Ferroeisenferrocyanide entstehen. Durch NH_3, Na_2SO_3, $NaNO_2$ oder NaCy wird mit zunehmender Leichtigkeit das charakteristische H_2O-Molekül durch die betreffenden Stoffe ersetzt, und zwar erfolgt der Eintritt dieser Moleküle in den Ferropentacyankomplex viel schneller in wss. Lsg., als bei Ggw. von Methylalkohol. Bei Oxydation mit salpetriger S. (aus $NaNO_2$ und Eg.), Bromwasser oder angesäuerter $KMnO_4$-Lsg. in der Kälte geht das Prussoaquonatrium in das intensiv blauviolett gefärbte, in W. sll. *aquopentacyanferrisaure Natrium*, *Ferripentacyan-* resp. *Prussiaquonatrium*, 5. $\{Fe^{III}Cy_5H_2O\}Na_2$, über, das sich wie alle Ferricyansalze in alkal. Lsg. sehr leicht wieder zur Ferroverb. reduzieren läßt.

Durch NH_3 bei 0° entsteht aus den Verbb. 1.—5. das gelbe *amminopentacyanferrosaure Natrium*, *Ferropentacyan-* resp. *Prussoammoniaknatrium*, 6. $\{Fe^{II}Cy_5NH_3\}Na_3(+ 6H_2O)$, das früher (Z. anorg. Ch. **12**. 157; C. **96**. II. 87) als Ammoniakprussidnatrium beschrieben worden ist. Durch salpetrige S. bei Ggw. von Essigsäure oder Brom in alkal. (Na_2CO_3) Lsg. läßt sich dieses zum *amminopentacyanferrisauren Natrium*, *Ferripentacyan-* resp. *Prussiammoniaknatrium*, 7. $\{Fe^{III}Cy_5NH_3\}Na_2(+ H_2O)$, oxydieren.

Aus Verb. 1. und 2. entsteht durch Arsenit in alkal. Lsg. das in gelben, zu Bündeln vereinigten Nadeln krystallisierende, früher (Z. anorg. Ch. **12**. 154; C. **96**. II. 87) Arsenitprussidnatrium genannte *arsenitopentacyanferrosaure Natrium*, *Ferropentacyanarsenitnatrium* resp. Kalium, 8. $\{Fe^{II}Cy_5AsO_3\}Na_4$, resp. K_4.

Am beständigsten von allen ist das aus den Verbb. 1.—8. mittels stark alkalisch gemachter käuflicher Natriumbisulfitlsg. bei niederer Temperatur darstellbare, in hellgelben Nadeln krystallisierende *sulfitopentacyanferrosaure Natrium*, *Ferropentacyan-* resp. *Prussosulfitnatrium*, 9. $\{Fe^{II}Cy_5SO_3\}Na_3(+ 9H_2O)$, das früher (Z. anorg. Ch. **11**. 32; C. **96**. I. 360) als Sulfitprussidnatrium beschrieben worden ist. Die Sulfitgruppe ist bei alkal. Rk. der Lsg. widerstandsfähig, in saurer Lsg. ist sie jedoch nach vor-

hergehender Oxydation (durch Bromwasser und ebenso $KMnO_4$ bei Ggw. von Essigsäure) zu Sulfat leicht zu entfernen.

Die in sämtlichen genannten Verbb. neben Cyan im Komplex vorhandenen Gruppen oder Molekülе sind durch Cyan ersetzbar, und so entsteht mit Cyannatrium aus allen das *Ferrocyannatrium*, 10. $\{Fe^{II}Cy_6\}Na_4$, oder *hexacyanferrosaure Natrium*.

Zur Aufklärung der bekannten Nitroprussid-Schwefelalkalireaktion konnte durch Isolierung eines bei analoger Rk. entstehenden, intensiv violettrot gefärbten Thioharnstoffprod., des *Prussi-* resp. *Ferripentacyannitrosothiocarbamidnatriums*, $\{Fe^{III}Cy_5 \cdot NOSCNHNH_2\}Na_2$, das durch Anlagerung von Thioharnstoff an Nitroprussidnatrium in wss. Lsg. bei etwa $+5^\circ$ entsteht, ein wichtiger Beitrag geliefert werden. Auf Zusatz des gleichen Vol. A. zur rot gefärbten Lsg. des Additionsprod. scheidet sich zunächst Prussoaquonatrium ab, das Filtrat enthält den Farbkörper, den man durch Fällen mit Ä. und Lösen in Holzgeist und Fällen mit Ä. als prachtvoll karmoisinrotes Pulver erhält. In der zur Darst. dienenden Fl. geht indessen allmählich ein Abbau vor sich, und es entsteht aus dem ursprünglichen roten Additionsprod. Prussoaquonatrium; die Endprodd. der Einw. von Schwefelalkalien oder Thioharnstoff auf Nitroprussidnatrium enthalten also keine NO_2-Gruppe mehr, sondern statt ihrer infolge von Reduktion des NO_2 Ammoniak oder W.

Bemerkenswert ist, daſs sämtliche Ferropentacyan-(Prusso-)verbb. mit Kupfersulfat tief braunrote, mit $FeCl_3$ tief blaue Ndd. geben, die sich äuſserlich untereinander und von den bekannten Verbb., Hatschett's Braun und Berlinerblau, nicht unterscheiden. Die Ferripentacyan-(Prussi-)verbb. werden dagegen durch $FeCl_3$ nicht, durch $CuSO_4$ hellgrünlichblau gefällt. (Liebig's Ann. **312**. 1—33. 10/7. [3/4.] München. Chem. Lab. der Kgl. Akad. d. Wiss.) Helle.

C. Loring Jackson und **J. H. Derby**, *Über das Ferrojodid*. Die bisherigen Angaben über dieses Salz — die in einer historischen Einleitung zusammengestellt werden — widersprechen sich völlig. Die Vff. stellen ihr FeJ_2 durch Erhitzen von Eisenpulver mit Joddampf dar. Anwesenheit von atmosphärischem Sauerstoff muſs durchaus vermieden werden, zweckmäſsig wird im CO_2-Strom operiert. FeJ_2 ist in dünnen Blättchen dunkel rotbraun durchscheinend, in dickeren Platten undurchsichtig; krystallisiert in glasig glänzenden, mehr oder weniger dicken Platten, die sich u. Mikr. als optisch einaxig erweisen und bei Einw. von Ä. durch Ätzfiguren hexagonale Symmetrie verraten. F. 177°. Bisweilen bildet es sich in kleinen gelben Blättchen aus, die gegen Feuchtigkeit noch empfindlicher sind, als die dunklen. Sauerstoff zerlegt das Salz quantitativ in Jod und Eisenoxyd nur bei hohen Temperaturen; bei niederen dauert die Rk. viele Monate. FeJ_2 zerflieſst an der Luft zu einer braunen Fl., indem es sich gleichzeitig weiſsgrau färbt (infolge polymorpher Umwandlung oder wahrscheinlicher Hydratbildung). Die weiſse Modifikation wandelt sich beim Erhitzen im trockenen CO_2-Strom wieder rückwärts in das dunkle FeJ_2 um. Die Vff. halten es nicht für unmöglich, daſs die weiſse Substanz ein Gemisch des dunkelroten Anhydrids und grünen Tetrahydrats sei, deren Farben sich kompensieren. Eine Analyse der weiſsen Substanz deutet auf das Hydrat $FeJ_2 \cdot 2H_2O$ (ber. 10,40%, gef. 10,28% H_2O). B. der Weiſsfärbung läſst u. Mkr. das Auftreten optischer Anomalien erkennen. — FeJ_2 löst sich unter starker Wärmeentwickelung in W., aus der Lsg. krystallisiert $FeJ_2 \cdot 4H_2O$, doch zersetzt sich die Lsg. leicht.

Verss., durch Einw. reduzierender Mittel ein Subjodid darzustellen, gelangen bei dieser Verb. nicht. Wasserstoff z. B. wirkt nicht auf FeJ_2; wohl aber Acetylen u. Äthylen. Die Vff. beabsichtigen, die hier nur kurz erwähnten Verss. über die Jodierung von Acetylenderivaten mit FeJ_2 später ausführlicher zu veröffentlichen. *Isopropylalkohol* liefert ein unl. Öl, *Anilin* ein Additionsprod., $FeJ_2 \cdot 6C_6H_5NH_2$. Ein analoges Additionsprod. bildet FeJ_2 mit *Ammoniak*, also $FeJ_2 \cdot 6NH_3$, ein amorphes, voluminöses

weifses Pulver, das durch W. unter Temperaturerhöhung zersetzt wird. Unl. in organischen Lösungsmitteln, verliert auch in indifferenten Gasen NH_3, wandelt sich in ein luftbeständiges, braunes Pulver um.

$FeJ_2 \cdot 6NH_3$ absorbiert grofse Mengen Brom (bis 74%). Das entstehende rotbraune Pulver ist teilweise l. in Ä. Vff. isolieren einen für *Ammoniumbromjodobromid*, NH_4BrJBr, erklärten Stoff und bestätigen die Formel durch NH_3-, Br-, J-Bestimmungen. Die Verb. ist blutrot gefärbt im durchgehenden, grün im reflektierten Licht. Bei längerem Stehen liefert sie Ammoniumbromid. Mit W. behandelt, entsteht freies Brom und Jod. Schwefelsäure entwickelt Brom- und Jodwasserstoff, Salzsäure liefert Jod aus ihr. (Amer. Chem. J. **24**. 15—31. [10/5. 1899.].) SOMMERFELDT.

Organische Chemie.

Arthur Lachman, *Die Darstellung von Zinkäthyl.* Die früher (Amer. Chem. J. **19**. 410; C. **97**. II. 25) bereits beschriebene Methode des Vf.'s zur Darst. von Zinkäthyl wird jetzt ausführlicher wiederholt. SIMONOWITSCH hatte nämlich (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 38—42; C. **99**. I. 1066) eine Methode angegeben, die nach Vf.'s Ansicht nichts voraus hat vor den früheren, weniger vollkommenen Darstellungsweisen für diesen Körper. Ihr gegenüber empfiehlt Vf. die seinige, indem er dieselbe bis in Details beschreibt, die sich im Auszug nicht wiedergeben lassen. (Amer. Chem J. **24**. 31—39. Oregon. Univ.-Lab.) SOMMERFELDT.

Henry B. Hill, *Über Nitromalonsäurealdehyd. II. Kondensation des Nitromalonsäurealdehyds mit einigen Ketonen und Ketonsäuren von* **Charles A. Soch** u. **Georg Oenslager**. Vff. hatten früher (Amer. Chem. J. **22**. 89; C. **99**. II. 609) gefunden, dafs Nitromalonsäurealdehyd auf Aceton einwirkt unter B. von p-Nitrophenol. Die Rk. wird jetzt auf weitere Ketone und auf Ketonsäuren ausgedehnt. 1. Methyläthylketon liefert *Nitroorthokresol*; bei Einw. auf den Aldehyd in NaOH-haltiger Lsg. ist die Ausbeute ca 90%. — 2. Dibenzylketon liefert *2,6-Diphenyl-4-nitrophenol*, $C_{18}H_{13}NO_3$. (Ausbeute 94,5% der Theorie.) F. 135—136°; ll. in sd. A., Ä., Chlf., Bzl.; swl. in Lg. und k. A. Schiefe Prismen. Es liefert leicht *Kalium-2,6-diphenyl-4-nitrophenylat*, $C_{18}H_{12}NO_3KH_2O$. Dieses Phenylat ist swl. in k., zl. in h. W.; ll. in A.; krystallisiert in kurzen, gelben Nadeln, verliert bei 100° schnell sein Krystallwasser und färbt sich dabei glänzend rot. Einw. von CH_3J führt es über in *2,6-Diphenyl-4-nitroanisol*, $C_{19}H_{15}NO_3$. F. 152—153°; ll. in Chlf., Bzl., CS_2; zl. in Ä.; zwl. in sd. A. u. Lg. Glänzende, farblose, schiefe Prismen. Das Nitrophenol läfst sich reduzieren zu *2,6-Diphenyl-4-amidophenol*, $C_{18}H_{15}NO$. F. 149—150°; swl. in k., zl. in h. W.; ll. in A., Ä. u. Bzl.; zwl. in Lg. Krystallisiert in rhombischen Platten oder mehr länglichen Prismen. Liefert bei Oxydation *α-Diphenylbenzochinon*, $C_{18}H_{12}O_2$. F. 135—136°; all. in Bzl. oder CS_2; zl. in Ä. oder Eg.; swl. in Lg. oder sd. A. Orangerote Nadeln, deren Farbe und F. durch Sonnenlicht beeinflufst wird. *(α)-Diphenylhydrochinon.* F. 179—180°; ll. in A. oder Ä.; swl. in h. Chlf.; fast unl. in W. oder Lg., CS_2. Krystallisiert aus A. in Prismen, aus Chlf. in rechteckigen Platten.

3. Acetessigester liefert bei Einw. auf Nitromalonsäurealdehyd die schon bekannte *(α)-m-Nitrosalicyläure*, $C_7H_5NO_5$. — 4. Lävulinsäure ergiebt in ähnlicher Rk. *5-Nitro-2-oxyphenylessigsäure*, $C_8H_7NO_5$ (82% theoretischer Ausbeute). F. 148 bis 149°; all. in h. u. ll. in k. W., A. oder Ä.; wl. in Chlf., Bzl., Lg. Krystallisiert in langen Prismen; bildet leicht ein Lakton. Dieses *Lakton der 5-Nitro-2-oxyphenylessigsäure* schm. bei 148—149°; ll. in h. Eg. oder h. Aceton; zl. in h. Bzl.; wl. in Chlf., Bzl., Lg.; swl. in A., Ä. u. Lg. Unsymmetrische Nadeln. Molekulargewicht

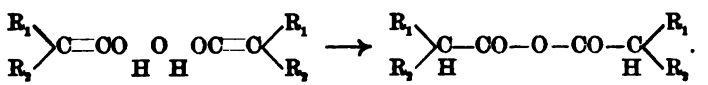
gefunden 182,6 im Mittel, berechnet 179. — *5-Nitro-2-oxyphenylessigsäureester*, $C_{10}H_{11}NO_5$. F. 154—155°; wl. in Ä.; sl. in h. Chlf., Bzl.; fast unl. in Lg. Klare Prismen, die sich oft zu sechseitigen Platten verflachen.

5. Acetondicarbonsäure liefert mit Nitromalonsäurealdehyd in neutraler oder schwach alkal. Lg. bei nachheriger Zufügung von Salzsäure *2,6-Dicarboxy-4-nitrophenol*, $C_8H_5NO_7,H_2O$. Farblose Nadeln, sie verlieren von 100° ab allmählich ihr Krystallwasser. Daher F. des Hydrats sehr unscharf, etwa 194°, F. des Anhydrids 213—214°; ll. in A.; wl. in Ä.; fast unl. in Chlf. u. Bzl. Primäres Na-Salz dieser S. fast farblos, swl. in k. W.; ll. in h. W. Glänzende Nadeln. Sekundäres Na-Salz schwach gelb, sl. in k. W.; tertiäres Na-Salz tief orangegelb, ll. im k. W. (Amer. Chem. J. **24**. 1—15. Juli. Harvard College.) Sommerfeldt.

E. Wedekind, *Über eine neue Synthese von Ketonen.* (Vorläufige Mitteilung.) Auf Grund der (oben allgem. Ch. System Nr. 7) entwickelten Ansichten ist Vf. zu der Anschauung gelangt, daſs die labile Form des pentavalenten Stickstoffs, d. h. die Addition zweier negativer Radikale an ein tertiäres Amin nur dann zustandekommt, wenn ein Ausweichen aus der unbegünstigten Lage ausgeschlossen ist. Bei der Einw. organischer Säurechloride *(Phenylacetylchlorid, Acetylchlorid)* auf stark basische tertiäre Amine, wie *Triäthylamin*, war bei der energischen Einw. der entgegengesetzten Komponenten entweder ein normales Additionsprod. nach Analogie des Triäthylamindibromids oder aber ein Ausweichprod. zu erwarten, bedingt durch den organischen Charakter des einen negativen Radikals. Es ergab sich nun, daſs in wasserfreien Lösungsmitteln (Ä. oder Bzl.) die Rk. entsprechend der Gleichung:

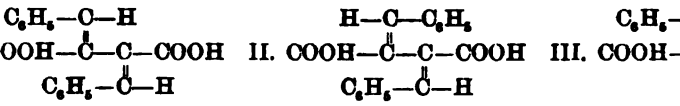
$$(C_2H_5)_3N + C_6H_5\cdot CH_2\cdot COCl = (C_2H_5)_3N\cdot HCl + (C_6H_5\cdot CH\cdot CO)_x$$

unter B. von Triäthylaminchlorhydrat und eines Ausweichsprod. verläuft, ohne daſs, auch nur intermediär, ein Additionsprod. entsteht. Das in rohem Zustande ein dickes Öl bildende Ausweichprod. ist bei 8—10 mm Druck teilweise destillierbar; das Destillat, hellgelbes Öl, liefert ein gut krystallisierendes *Oxim*, das mit Schwefelsäure das Keton regeneriert, das mit Phenylhydrazin ein mit dem direkt aus dem Rohöl gewonnenen identisches Hydrazon liefert. Trotzdem kommt dem Rohprod. eine andere, nämlich die normale Zus. zu, und es gelang, aus ihm ein krystallinisches *Keton*, F. 170—171°, zu isolieren. Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Triäthylamin entstand offenbar infolge Polymerisation des zuerst gebildeten einfachen Ketons *Dehydracetsäure*, F. 108° (s. Dennstedt und Zimmermann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 76). Vf. hofft, so eine neue Synthese von Ketonen ausarbeiten zu können, und erwähnt noch zum Schluſs, daſs manche Säurehalogene primäre Prodd. bilden, die unter Mitwirkung von W. in die zugehörigen Säureanhydride verwandelt werden, anscheinend gemäſs dem Schema:

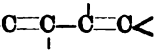


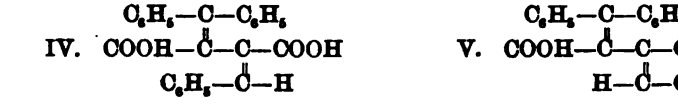
(Verh. d. Ver. Dtsch. Ntf. u. Arzte **1899**. 108—10. [19/9.* 1899. München.] Tübingen.) Roth.

Hans Stobbe, *Umlagerung gefärbter ungesättigter Dicarbonsäuren in ihre farblosen Stereoisomeren.* Bei der Einw. alkoholfreien Natriumäthylats auf eine äth. Lg. von Benzaldehyd (2 Mol.) und Bernsteinsäureester (1 Mol.) entsteht als Hauptprod. das *Natriumsalz der Dibenzalbernsteinsäure*, $C_{18}H_{14}O_4$. Diese S., F. 218° unter Zers., kann in drei stereoisomeren Modifikationen auftreten:



Sie liefert bei der Oxydation Benzaldehyd und Oxalsäure, bei der Reduktion die *Dibenzylbernsteinsäure*, $C_{18}H_{18}O_4$. Ihr zitronengelbes *Anhydrid*, F. 203—204°, giebt bei der Resorcinschmelze einen dem Fluoresceïn ähnlichen *Körper*, der mit Brom in ein Eosin verwandelt wird. Bei der Insolation jodhaltiger Benzollsgg. dieses gelben Anhydrids entstehen die beiden *Isomeren der Dibenzalbernsteinsäure* in Form ihrer in Bzl. schwerer l. farblosen Anhydride, des *Isodibenzalbernsteinsäureanhydrids*, Körnchen, F. 254—255°, und des *Allodibenzalbernsteinsäureanhydrids*, Schüppchen, F. 223°. Einmal wurde auch ein viertes *Anhydrid*, F. 172—175°, erhalten, das jedoch bei weiterer Belichtung in das Isoanhydrid überging, u. dessen Natur noch nicht aufgeklärt werden konnte. Die den Anhydriden entsprechenden SS. sind ebenfalls farblos; die *Isodibenzalbernsteinsäure* anhydrisiert sich, ohne vorher zu schm., die *Allodibenzalbernsteinsäure* schm. bei 203—210°, sers. sich bei 220°.

Analog wie die Dibenzalbernsteinsäure konstituierte SS. mit der Atomgruppe  erhält man leicht durch Kondensation der γ-disubstituierten Itakonsäureester (s. Vf., Liebig's Ann. **308**. 67; C. **99**. II. 611) mit Aldehyden und Ketonen bei Ggw. von Natriumäthylat. So erhält man aus Benzaldehyd und Diphenylitakonsäureester die gelbe *α-Benzal-γ-diphenylitakonsäure*, $C_{24}H_{18}O_4$, F. 218 bis 219° unter Zers. Durch Insolation in jodhaltiger Benzollsg. geht sowohl die gelbe S. wie auch ihr rotgefärbtes *Anhydrid*, F. 218°, in eine schwerer l. farblose *Säure*, bezw. in ein schwerer l. farbloses *Anhydrid*, F. 267°, über. Den beiden stereoisomeren SS. müssen die beiden der Theorie nach möglichen Raumformeln zukommen:



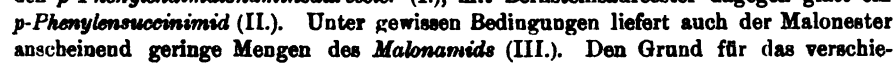
jedoch wurde auch bei dieser Rk. die B. einer dritten farblosen isomeren S., F. 247°, beobachtet.

Aus den mitgeteilten Versa. über die Umlagerung gefärbter ungesättigter SS. in ihre farblosen Stereoisomeren durch Belichtung bei Ggw. von Jod zieht Vf. die Folgerung, daſs anscheinend die Farbe dieser Substanzen in irgend einer Beziehung zur räumlichen Konfiguration aller dieser analog konstituierten Verbb. steht, u. gedenkt Vf., die Versa. darüber fortzusetzen. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1899**. 88—90. [18/9.* 1899. München.] Leipzig.) Roth.

Richard Meyer, *Über Bildungs- und Festigkeitsverhältnisse gewisser Säureamide*. Während gegen Äthyloxalat sich die Diamine verschieden verhalten, u. nur die o-Diamine unter Ringbildung Oxamide liefern, gehen anscheinend o-, m- und p-Diamine mit gleicher Leichtigkeit in Harnstoffe über, so z. B. bei der Einw. von Phosgen auf die Diamine.

Versa. in Gemeinschaft mit **G. von Lutzau** bestätigten jedoch die vom Vf. gehegte Vermutung, daſs die ringförmigen Carbamide der m- und p-Reihe weniger beständig sind, als die der o-Reihe. So werden dieselben durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160° oder mit alkoh. Ammoniak auf 120° mit der gröſsten Leichtigkeit in Kohlensäure und Diamin gespalten, die o-Diamide dagegen unter diesen Bedingungen nicht angegriffen. Die höheren Homologen des Oxalesters, wie der

Malon- und Bernsteinsäureester reagieren bei ihren KpKp. leicht mit den o-, m- u. p-Diaminen. So liefert *p-Phenylendiamin* mit Malonester analog wie mit Oxalester den *p-Phenylendimalonaminsäureester* (I.), mit Bernsteinsäureester dagegen glatt ein *p-Phenylensuccinimid* (II.). Unter gewissen Bedingungen liefert auch der Malonester anscheinend geringe Mengen des *Malonamids* (III.). Den Grund für das verschie-



dene Verhalten der drei Ester sieht Vf. in der größeren Länge der Bernsteinsäurekette, welche die Ringschliefsung in der p-Reihe mit geringerer Spannung, als bei der Malon- und Oxalsäure ermöglicht. Nach den Unterss. von HJELT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1847; C. **98**. II. 467) wäre allerdings zu erwarten gewesen, dafs Oxalsäure am leichtesten die mit der Ringschliefsung verbundene Spannung überwindet. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. und Ärzte **1899**. 86—88. [18/9.* 1899. München.] Braunschweig.) ROTH.

Angelo Angeli und **Francesco Angelico**, *Über eine Reaktion der Nitrosoderivate* (vgl. S. 362). Wie mit Aldehyden vereinigt sich auch die monomolekulare untersalpetrige S., von den Vff. *Nitroxyl* genannt, mit den *Sulfiten* unter B. von Hydroxylaminsulfonsäure, $SO_3H \cdot NH(OH)$, ferner mit *Nitrosoderivaten*. So verwandelt sich Nitrosobenzol in wenigen Minuten in einer wss. Lsg. des Natriumsalzes der Nitrohydroxylaminsäure (vielleicht unter intermediärer B. eines Additionsprod.) in das Natriumsalz des *Nitrosophenylhydroxylamins (Oxim des Nitrobenzols)*, $C_6H_5 \cdot NO(NOH)$, entsprechend dem allgemeinen Schema:

$$(HO)ON{=}N(OH) + R \cdot NO = O{=}N(OH) + R \cdot N{\ll}^{O}_{N(OH)}.$$

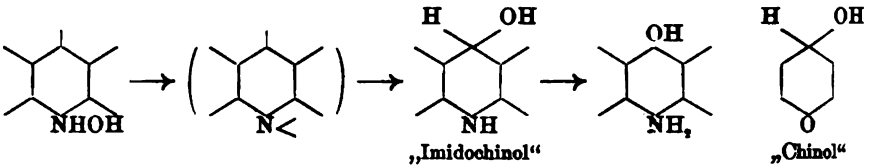
Das Nitrosophenylhydroxylamin, das man bisher nur durch Einw. von salpetriger S. auf Phenylhydroxylamin, resp. von Hydroxylamin auf Nitrobenzol erhielt, ist nach seiner neuen Synthese als Additionsprod. von Nitrosobenzol u. Nitroxyl aufzufassen. — Das Nitroxyl funktioniert ganz wie ein zweiwertiges Element in den von den Vff. studierten Rkk. und weisen Vff. auf seine Analogie mit Sauerstoff hin bezüglich seines Verhaltens gegen Aldehyde, Nitrosoderivate etc., und ist danach wohl auch die Existenz eines Polymeren $(NOH)_x$ entsprechend der des Ozons vorauszusehen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. II. 44—46. [15/7.*] Palermo. Chem.-pharmazeut. Lab.) ROTH.

Alfred Tingle, *Reaktionen von Anilin und Hydroxylamin mit hydroxylhaltigen und ungesättigten Verbindungen*. Weinsäureester liefert mit Anilin nicht nur das von ARPE beschriebene Tartranilid, $C_{16}H_{16}N_2O_4$, sondern auch das Monoanilid, $C_2H_5O_2C(CH_2O)_2CONHC_6H_5$ *(Phenyltartramat)*. Schmale, weifse Nadeln, F. 151 bis 152°; ll. in wss. KOH; unl. in k. Na_2CO_3-Lsg., w. swl.; Hydroxylamin wirkt auf Weinsäureester nicht, dagegen auf Zimmtsäureester. Letzterer liefert in verd. alkoh. und mit Na_2CO_3 versetzter Lsg. bei Einw. von salzsaurem Hydroxylamin 1. ein vom Vf. nicht näher untersuchtes Öl; 2. eine in gelben Nadeln krystallisierende Verb., wohl *Phenylisoxazol* (bereits von CLAISEN und ZEDEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 130; C. **91**. I. 403 beschrieben), F. 144,5°, giebt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. Braunfärbung. Anilin wirkt auf Zimmtsäureester nicht ein. Hydroxylamin bildet mit Salicylsäureester *Salicylhydroxamsäure*, wenn 2 Mol. ersterer Verb. mit 1 Mol. letzterer unter Zugabe von 5 Mol. KOH in W. gelöst wird. F. 171°. Bei auch nur geringer Abweichung von diesem Mengenverhältnis entsteht nur Salicylsäure. Salicylsaures

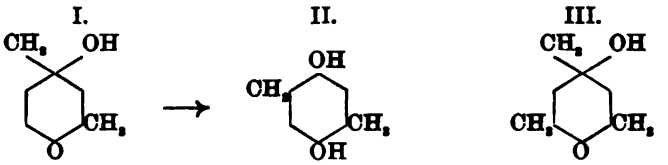
Methyl liefert mit Anilin lediglich Phenol und Methylanilin, wenn Feuchtigkeit ausgeschlossen wird, sonst daneben noch *Salicylamilid*. F. 132°.

Orthonitrophenol reagiert mit Anilin, es entsteht eine aus Chlf. in rotbraun gefärbten Platten krystallisierende Substanz, F. 200—201°, die mit konz. H_2SO_4 in der Kälte eine rote, in der Hitze ein klar blaue Färbung liefert. Vf. vermutet, die sei ein Oxydationsprod. des Anilins. Bei längerem Erhitzen von Anilin mit Orthonitrophenol entsteht ein schwarzes, amorphes Pulver. Letzteres scheint sich auch bei Einw. von Paranitrophenol auf Anilin zu bilden. Vf. beabsichtigt, seine Unters. über diesen Gegenstand weiter fortzusetzen, die er in der Absicht unternahm, charakteristische Rkk. für die desmotropen Keton- und Enolformen bei ungesättigten Verbb. zu finden. (Amer. Chem. J. **24**. 45—59. Wisconsin. Univ.-Lab.) Sommerf.

E. Bamberger, *Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 113; C. **1900**. I. 415). Die Umlagerung geht folgendermafsen vor sich:



Das *Imidochinol* geht leicht in *Chinol* über, daher entstehen durch Umlagerung des letzteren aus Arylhydroxylaminen öfters statt oder neben den Amidophenolen Hydrochinone. Thatsächlich hat auch Vf., bei Unterss. gemeinsam mit Rising und Brady, aus gewissen Hydroxylaminen durch Behandlung mit SS. Chinole (Isohydrochinone), gut krystallisierende, in W. ll. Körper der Formeln I. und III. erhalten. Diese cyklischen einatomigen Ketonalkohole werden durch wss. Alkalien unter gleichzeitiger Verschiebung des Methyls in die bekannten *Hydrochinone* (II.) umgelagert.



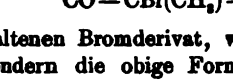
Die mannigfachen aus Arylhydroxylaminen erhaltenen Derivate lassen sich sämtlich auch aus den entsprechenden *Diazoimiden*, $Ar \cdot N_3$, gewinnen. Jedoch ist nicht anzunehmen, dafs diese Diazoimide zunächst in Hydroxylamine sich verwandeln, vielmehr gehen beide, die Hydroxylamine und die Diazoimide, in ein drittes identisches Umwandlungsprod. über, aus dem dann durch weitere Metamorphosen die verschiedenen Derivate entstehen. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1899**. 100—1. [19/9.* 1899. München.] Zürich.) Roth.

Arthur Friedl, *Über einige Amidoderivate des Methylphloroglucins*. Nachdem die Fähigkeit des Phloroglucins, mit NH_3 schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Austausch von OH gegen NH_2 zu reagieren, von Pollak auf die Ketonfunktion der tautomeren Form des Phloroglucins zurückgeführt worden ist, bringt der Vf. ferneres Material zur Theorie jener Rk. durch Unters. des Verhaltens des *Methylphloroglucins* gegen NH_3, Äthylamin und Diäthylamin. Die Einw. von konz. NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur führt zu Methylphloramin, $CH_3 \cdot C_6H_2(OH)_2NH_2$, mit Äthylamin entsteht bei 130° Bisäthylaminokresol, $CH_3 \cdot C_6H_2(OH)(NH \cdot C_2H_5)_2$; Diäthylamin wirkt

dagegen nicht substituierend ein, sondern erzeugt das Diammoniumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot 2NH(C_2H_5)_2$.

Methylphloramin, $CH_3 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot NH_2$. B. Aus 5 g Methylphloroglucin und 20 ccm bei 0° gesättigter Ammoniaklsg. in mit Wasserstoff gefülltem Rohre bei gewöhnlicher Temperatur. Gelbliche Blättchen aus Essigäther, F. 149—150°. An der Luft sehr unbeständig. — Chlorhydrat, $C_7H_9O_2N \cdot HCl + H_2O$. Gelbe, monokline Prismen (v. Lang), F. 202° (unter Zers.). — *Triacetylderivat des Phloramins*, $CH_3 \cdot C_6H_2(OC_2H_3O)_2 \cdot NHC_2H_3O$. Nadeln, F. 165—166°. Ll. in Essigäther, w. W. und w. Bzl. — *Bisäthylaminokresol*, $CH_3 \cdot C_6H_2(OH)(NHC_2H_5)_2$. B. Aus 5 g Phloroglucin u. 14 g 33%iger Äthylaminlsg. unter Luftausschluſs bei 130°. Hellgelbe Krystallm., die sich an der Luft sogleich dunkelgrün färbt. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{18}ON_2 \cdot 2HCl$. Nadeln, F. 226—228° (unter Zers.), ll. in W. unter Dissociation, ll. in A. — *Bisdiäthylammoniumsalz des Methylphloroglucins*, $CH_3 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot 2NH(C_2H_5)_2$. B. Aus den Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur unter Luftausschluſs. Krystalle, ll. in W., A., Ä., Essigäther, l. in w. Bzl. (Monatshefte f. Chemie **21**. 483—97. 31/7. [5/4.*] Wien. I. Univ.-Lab.) PRAGER.

J. Herzig und **J. Pollak**, *Studien über die Halogenderivate der Phloroglucine. II. Abhandlung. Zur Kenntnis der Bromderivate der homologen Phloroglucine* von **Karl Rohm**. Die Bromierung der homologen Phloroglucine wurde in Eg. mit der berechneten Menge Brom unter Vermeidung von Temperaturerhöhung ausgeführt. Monomethylphloroglucin lieferte so *Dibrommethylphloroglucin*, $CH_3 \cdot C_6Br_2(OH)_3$. Nadeln mit 3 Mol. H_2O, F. 110—112° (unter Zers.); die wasserfreie Substanz (aus Bzl.) schmilzt bei 132—134°. Ll. in A. und Bzl. — *Triacetyldibrommethylphloroglucin*, $CH_3 \cdot C_6Br_2(OC_2H_3O)_3$, F. 166°. — Aus Dimethylphloroglucin wurde *Bromdimethylphloroglucin*, $(CH_3)_2C_6Br(OH)_3$, erhalten, dessen *Triacetylderivat*, $(CH_3)_2C_6Br(OC_2H_3O)_3$, den F. 168° zeigt. — Die Bromierung des Trimethylphloroglucins, ebenso wie seines Monomethyläthers führt zu *Tribromtrimethyltriketohexamethylen*:



Monokline Prismen (v. Lang), F. 88°. Diese Verb. ist identisch mit dem von BOEHM (LIEBIG's Ann. **302**. 18; C. **98**. II. 918) erhaltenen Bromderivat, welchem nicht die von BOEHM angegebene Zus. $C_9H_{11}O_6Br_3$, sondern die obige Formel zukommt. Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ in Eg. liefert diese Verb. Trimethylphloroglucin zurück, beim Kochen mit Eg.-Anhydrid entsteht das Triacetylderivat des Trimethylphloroglucins. (Monatshefte f. Chemie **21**. 498 bis 511. 31/7. [5/4.*] Wien. I. Univ.-Lab.) PRAGER.

William B. Bentley, *Einwirkung von Salpetersäure auf Vanillin*. In Verfolg der vergeblichen Verss. von A. E. MENKE, Chlorvanillin zu Chlorvanillinsäure zu oxydieren, wurde die Einw. von verd. Salpetersäure auf *Vanillin* selbst studiert. Auch hier zeigte sich die Unmöglichkeit der Überführung in die Vanillinsäure; es entsteht einerseits *Dehydrodivanillin*, $[-C_6H_2 \cdot (CHO)(OCH_3) \cdot OH]_2$, (s. TIEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 3493), andererseits *Nitrovanillin*, $C_6H_2(CHO)^1(OCH_3)^3(OH)^4N^5O_2$, welches bei längerer Einw. von Salpetersäure in *Dinitroguajakol* übergeht; nebenher entsteht noch ein rotes Prod., dessen Menge aber zur Charakterisierung nicht ausreichte. Nitrovanillin läſst sich zur zugehörigen S. oxydieren und zu *Amidovanillin* reduzieren; diese ist aber so unbeständig, daſs es nicht untersucht werden konnte; auch die Überführung in Chlorvanillin nach der SANDMEYER'schen Methode mislang.

Nitrovanillin, $C_6H_2(CHO)(OCH_3)(OH) \cdot NO_2$. B. Beim Lösen von 2 Tln. Vanillin in 160 Tln. w. W., Zusatz von 16 Tln. HNO_3 (D. 1,38) und Erwärmen auf 50°; im Anfang bildet sich viel Dehydrodivanillin, später mehr Nitroprod., Trennung durch sd. A. oder besser Eg., in denen das Nitroderivat l. ist. Beim Nitrieren von Vanillin

in Eg. entsteht dasselbe Prod. Hellgelbe, anscheinend hexagonale Tafeln aus Eg. F. 176°. In h. A. wl., in Methylalkohol, Chlf. und CS_2 l., in h. Eg. ll., in Ä. unl.; etwas l. in W., Salzsäure u. Schwefelsäure. Vermag Kohlensäure aus ihren Salzen auszutreiben. Eine Lsg. des Kaliumsalzes giebt keine Ndd. mit Magnesium, Mangan-, Kobalt-, Nickel-, Quecksilbersalzen; mit Chromisalz entsteht ein hellgrüner, mit Kupfersalz ein grüngelber Nd., beide in der Hitze l., der gelbe Nd. mit Bleisalz ist allein in h. W. wl. Aus den Alkalisalzen scheiden weder CO_2 noch H_2S, wohl aber Essigsäure das Nitrovanillin ab. $K \cdot C_8H_6O_5N + H_2O$, lange orangerote Krystallfasern, entwässert rein rot, in h. W. ll., in k. W. wl., ebenso in A.; in Methylalkohol all., in Aceton wl., in Ä. swl., in Bzl. und Chlf. unl. — *Dehydrodivanillin* liefs sich wegen seiner geringen Löslichkeit in allen organischen Mitteln nicht analysenrein gewinnen; auch nicht durch Lösen in Kalilauge und Fällen mit CO_2. F. gegen 390°. Durch Natron entsteht ein Gemisch von Mono- und Dinatriumsalz. — *Dinitroguajakol*, $C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3) \cdot OH$. B. Aus den Mutterlaugen der Darst. des Nitrovanillins beim Eindampfen der neutralisierten Fl. in geringer Menge hergestellt; Trennung von KNO_2 durch A.; die Ausbeute ist besser, wenn Vanillin in gröfserer Verdünnung und in der Kälte mit HNO_2 behandelt wird. Auch aus Nitrovanillin gewonnen. Krystalle aus A. F. 123°. — *Nitrovanillinsäure*, $C_6H_2(CO_2H)^1(OCH_3)^3(OH)^4 \cdot N^5O_2$. B. Aus Nitrovanillin durch etwas mehr als die berechnete Menge Permanganat in schwach alkal. Lsg.; Trennung von unverändertem Nitrovanillin durch Ä. Gelbe Nadeln aus A. Gut entwickelte Tafeln aus Eg. Die Krystalle enthalten $1^1/_2 C_2H_4O_2$, zerfallen leicht unter Abspaltung des Eg. F. 216—216,5°. (Der von Weselsky u. Benedikt, Monatshefte f. Chemie **3**. 392, gefundene F. 206° ist wahrscheinlich auf die Ggw. von etwas Nitrovanillin zurückzuführen, da es sehr schwierig ist, die Oxydation des Nitroeugenols genau bis zur Nitrovanillinsäure verlaufen zu lassen.) In A., Methylalkohol, Ä., Aceton ll., in h. Eg. l., in W. und Chlf. wl., in CS_2 zwl. Konz. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen, die letztere unter Zers. — Die aus *Acetylvanillin* u. *Acetylvanillinsäure* durch Nitrieren u. Verseifen gewonnenen Prodd. sind mit den oben beschriebenen nicht identisch, sondern enthalten die Nitrogruppe in der Stellung 2 zu CHO u. CO_2H. (Amer. Chem. J. **24**. 171—81. Aug.) Rassow.

Wilhelm Wislicenus, *Über die Isomerie der Formylphenylessigester*. (2. Abhandlung.) Vf. hat in der ersten Abhandlung (Liebig's Ann. **291**. 147; C. **96**. I. 1233) die Gründe angeführt, die ihn veranlafsten, die beiden Formylphenylessigester als Strukturisomere — den flüssigen α-Ester als Enol-, den festen β-Ester als Aldoform — aufzufassen. Seither ist durch eine vor kurzem von Drude ausgeführte Unters. festgestellt worden, dafs reiner α-Ester an sich sehr starke Absorption schneller elektrischer Schwingungen zeigt, die zugleich mit der zunehmenden Umwandlung abnimmt und nach völligem Erstarren sehr gering ist. Dieser Befund rechtfertigt die Annahme, dafs bei der freiwilligen Umwandlung des α-Esters Aldoform entsteht; der noch nicht erstarrte Ester würde also als Lsg. der Aldo- in der Enolform aufzufassen sein. Damit soll natürlich über den auskrystallisierenden β-Ester noch kein abschliefsendes Urteil gefällt sein — zumal sich Anhaltspunkte für die Existenz eines dritten Isomeren (γ-Ester, F. gegen 100°) ergeben haben (vgl. Börner, Diss.; C. **1900**. I. 122), — da er immer noch das Prod. einer weiteren Umwandlung sein kann. Aufser der Absorption elektrischer Schwingungen ist es besonders das Verhalten des Esters in alkoh. Lsg., in der eine durch die $FeCl_3$-Rk. nachzuweisende Umlagerung von Enol- in Aldoform erfolgt, die beide es dem Vf. nach wie vor wahrscheinlich machen, dafs bei den Formylverbb., wenigstens im flüssigen oder gel. Zustande, Strukturisomerie vorliegt. Der einzige Umstand, der eine Auffassung der Formylphenylessigester als geometrisch Isomerer nahelegt, ist die Alkalilöslichkeit sowohl der öligen, als auch der beiden festen Formen, während sonst nur die Enol-

formen ll. in Alkali sind. Es ist sehr wohl möglich, daſs der neue γ-Ester das geometrisch Isomere des α-Esters ist, u. daſs somit diese beiden Ester Enolformen sind.

Dem Vf. ist es nun gelungen, geometrisch isomere Benzoate u. m-Nitrobenzoate der Enolform darzustellen. Bei der Einw. von Na-Metall auf äth. Lgg. des α-Esters erhält man die gewöhnliche beständige Na-Verb., in der das Metall an den Sauerstoff gebunden ist; die daraus durch $FeCl_3$- und Cu-Salzlsgg. entstehenden Metallverbb. enthalten gleichfalls höchst wahrscheinlich das Metall an Sauerstoff gebunden. Benzoylchlorid reagiert in der Kälte mit der in Ä. suspendierten Na-Verb. unter B. eines öligen (α)-Benzoats, das beim Erhitzen langsam in ein Isomeres (β) übergeht. In W. ist die Na-Verb. ll., doch erleidet sie beim Lösen, wie aus den verschiedenen Prodd. hervorgeht, welche beim Ansäuern der Lgg. unter wechselnden Bedingungen ausfallen, eine Umlagerung, die anscheinend vollkommen nur in verd. wss. Lg. ist und beim Eindunsten derselben wieder rückgängig wird, also umkehrbar ist (ein damit auffallend übereinstimmendes Verhalten zeigt der freie α-Ester besonders in methylalkoh. Lg.). Die in der verd. wss. Lg. vorhandene Form vermag mit Cu nur noch ein sehr labiles, mit Ferrieisen gar kein Salz mehr zu bilden. Bei der Einw. von Säurechloriden auf die verd. wss. Lsg. der Na-Verb. erhält man unmittelbar das β-Isomere, in das sich die α-Verb. beim Erhitzen umlagert. Daſs bei der Benzoylierung in wss. Lg. das beständigere Benzoat gebildet wird, ist eine wichtige Thatsache, die sich bei anderen Formylestern (Formylessig-, Formylpropionsäureester) wiederholt und so den Charakter einer Regel annimmt. Die isomeren Benzoate addieren beide Brom, besitzen also gleiche Struktur und sind geometrisch isomer; obwohl für die Bestimmung der räumlichen Konfiguration der Benzoate Beweise noch nicht vorliegen, kann man dem beständigen Benzoat wohl ohne Zweifel Formel II. und der aus der festen Na-Verb. unter Ä. gebildeten flüssigen Verb. Formel I. zuschreiben:

I. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot COO\cdot C\cdot H \\ \| \\ H_5C_2OOC\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot COO\cdot C\cdot H \\ \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot COO\cdot C_2H_5 \end{matrix}$

α-Benzoat (I.). B. aus der Na-Verb. des Oxymethylenphenylessigesters unter Ä. und 1 Mol. Benzoylchlorid in der Kälte (bei Einw. auf die verd. äth. Lösung der Na-Verb. entsteht ein etwa zur Hälfte erstarrendes Gemisch beider Isomeren). Fast farbloses Öl, das bei wiederholter Dest. im Vakuum, Kp_{18}. 245—246°, allmählich in das Isomere übergeht. — *β-Benzoat* (II.). Bereits Liebig's Ann. **291**. 194; C. **96**. I. 1235 beschrieben; entsteht neben α-Benzoat beim Zusatz von Säurechlorid zur äth. Suspension der Na-Verb. ohne Kühlung, oder wenn die Na-Verb. in Ä. gel. und zum Sieden erhitzt wird, sowie fast ausschlieſslich bei Einw. des Säurechlorids auf die wss. Lg. der Na-Verb. F. 87—88°, Kp_{18}. 241—242°. — Beide Benzoate addieren Brom unter B. desselben zers. Dibromids vom F. 66—67°.

α-m-Nitrobenzoat. Monokline (Zirngiebl) Krystalle (aus Äthylacetat), Prismen (aus Ä.), F. 101—102°, Kp_{25}. 287—288° (wobei teilweise Umlagerung in das Isomere stattfindet; nahezu vollständig ist sie bei einstündigem Erhitzen auf 200—220°), ll. in A., Bzl., Chlf., zwl. in Ä. u. noch weniger in PAe. Wird durch Phenylhydrazin in äth. Lsg. leicht unter B. von m-Nitrobenzoylphenylhydrazin gespalten. — *β-m-Nitrobenzoat.* Trikline (Zirngiebl) Prismen (aus Äthylacetat) Täfelchen (aus Ä.), F. 117—118°; dest. im Vakuum in kleinen Mengen fast unzers. Beide Nitrobenzoate addieren in Chlf. Brom, die entstehenden Additionsprodd. krystallisieren nicht, sind aber doch vielleicht identisch.

In einer Schluſsbetrachtung erörtert der Vf. die Frage, wie weit und mit welchem Vorbehalte die Umsetzungen der Metallverbb. tautomerer Substanzen zur Entscheidung von Konstitutionsfragen herangezogen werden können, und faſst das,

was in solchen Fällen zu beachten ist, in folgende Sätze zusammen: Es kann eine direkte Ersetzung des Metallatoms eintreten, bei welcher die eingeführte Atomgruppe den Platz des Metallatoms einnimmt („Zwangsrk."). Die günstigsten Bedingungen für den Eintritt dieser Art der Umsetzung sind niedere Temperatur, Vermeidung von Lösungsmitteln, Anwendung möglichst unl. Metallverbb. (namentlich der Ag-Salze). Diesem Verlaufe der Rk. wirken häufig konstitutive Einflüsse entgegen, welche die Hervorbringung begünstigterer und beständigerer Prodd. anstreben („freie Rk."). Es entstehen dann Derivate, bei denen der Substituent eine andere als die Metallbindungsstelle besetzt. Die günstigsten Bedingungen für diese Art von Umsetzung sind hohe Temperatur, Anwendung von Lösungsmitteln (namentlich stark dissociierender), Benutzung möglichst l. Metallverbb., besonders der Alkalisalze in wss. Lsg.

Ob bei einer Umsetzung direkte Substitution oder freie Rk. stattgefunden hat, wird sich namentlich dann entscheiden lassen, wenn beide Rkk. zu verwirklichen sind und die Beständigkeit der isomeren Reaktionsprodd. verglichen werden kann. Im allgemeinen wird man die unter den Bedingungen der freien Rk. verlaufenden Umsetzungen zu Konstitutionsbestimmungen nicht gebrauchen können, nur im Falle der Alkylierung darf man wohl, u. besonders beim Methyl, annehmen, daſs die Alkylgruppen in dem Äther einer tautomeren Verb. an die gleiche Bindungsstelle streben, die in den freien Verbb. das H-Atom einnimmt. Ein so entstandener Äther müſste also in der Regel die Konstitution der freien Wasserstoffverb. besitzen, und somit, da seine Konstitution leicht festzustellen ist, unter Berücksichtigung besonderer Verhältnisse, wie sterischer Hinderungen, einen Rückschluſs auf die Konstitution der freien tautomeren Substanz erlauben. Bei Acylierungen dagegen, wie z. B. bei der Benzoylierung des Formylphenylessigesters, dürfen solche Schlüsse nicht mit gleichem Rechte gezogen werden.

Daſs es sich bei der B. des α-Benzoats, bezw. α-Nitrobenzoats des Formylphenylessigesters um eine „Zwangsrk." handelt, geht daraus hervor, daſs dabei ein umlagerungsfähiges Prod. entsteht. Daraus ist zu schlieſsen, daſs die feste Na-Verb. und das α-Benzoat gleiche Konstitution u. auch gleiche geometrische Konfiguration besitzen. Nimmt man für das α-Benzoat Formel I. an, so kann man der festen

III. $\begin{matrix} \mathrm{NaO \cdot C \cdot H} \\ \mathrm{H_5C_2 \cdot CO_2 \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot C_6H_5} \end{matrix}$ IV. $\begin{matrix} \mathrm{HO \cdot C \cdot H} \\ \mathrm{H_5C_2 \cdot CO_2 \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot C_6H_5} \end{matrix}$

Na-Verb. und dem öligen α-Ester anstandslos die Formeln III. und IV. geben. Es liegt nun sehr nahe, entsprechend der Formel II. für das beständige isomere Benzoat, der in W. gelösten Na-Verb. oder dem Anion des dissociierten Anteils die Konfiguration V. zuzuschreiben u. den aus der wss. Lsg. durch SS. bei niedriger Temperatur

V. $\mathrm{Na \cdot} \left| \begin{matrix} \mathrm{-O \cdot C \cdot H} \\ \mathrm{C_6H_5 \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5} \end{matrix} \right.$ VI. $\begin{matrix} \mathrm{OH \cdot C \cdot H} \\ \mathrm{C_6H_5 \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5} \end{matrix}$

gefällten γ-Ester nach VI. zu formulieren, ihn also als geometrisch Isomeres des flüssigen α-Esters aufzufassen. Die Benzoylierung spricht wohl dafür, daſs die Na-Verbb. des Formylphenylessigesters geometrisch isomer sind, beweisend ist sie aber nicht. (Liebig's Ann. **312**. 34—64. 10/7. [27/3.] Würzburg. Chem. Inst. der Univ.) Helle.

G. Massol, *Thermisches Studium der Gallussäure (Trioxybenzoësäure).* a. Die Lösungswärme der durch Trocknen bei 120° wasserfrei gemachten S. beträgt —4,48 Cal. — b. Die Gesamtneutralisationswärme ist +30,07 Cal. Gegenüber Lackmus verhält sich die Gallussäure wie eine einbasische S., genau wie die Protokatechu- und Salicylsäure. Die Neutralisationswärmen zeigen auch in analoger

Weise wie bei den letztgenannten SS. nur eine Säure- und zwei Phenolgruppen an. c. Bildungswärme des Mononatriumgallats. Dieses Salz krystallisiert in feinen Nadeln mit 3 Mol. W., die es bei 115° vollständig verliert. Die Lösungswärme des wasserhaltigen Salzes beträgt —8,4 Cal., des wasserfreien Salzes —1,01. Seine Bildungswärme berechnet sich nach dem Schema:

$C_7H_6O_5$ (Lsg.) + NaOH (Lsg.) = $C_6H_5O_5Na$ (Lsg.) + H_2O (Lsg.) . . 20,86 Cal.

(Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 614—15. 20/7.) ROTH.

G. **Massol**, *Thermisches Studium der Pyrogallolcarbonsäure (Trioxybenzoësäure).* a. Lösungswärme. Dieselbe beträgt für die durch Trocknen bei 110° wasserfrei gemachten Säure —6,3 Cal. — b. Die Gesamtneutralisationswärme ist nur +23,65 Cal. Von den drei in dieser S. vorhandenen Hydroxylen wird nur eines durch die Neutralisationswärme deutlich angezeigt. — c. Bildungswärme des festen Mononatriumsalzes. Das durch Eindampfen einer Lsg. von Pyrogallolcarbonsäure in 1 Mol. NaOH im Vakuum in feinen Nadeln gewonnene Salz enthält 3 Mol. Krystallwasser; es ist äufserst ll. in W., die Lösungswärme beträgt —6,89 Cal. Das durch Erhitzen bei 115° u. schliefslich zur Entfernung des 3. Mol. W. bei 190° im Ölbade im Stickstoffstrome wasserfrei gemachte Salz löst sich in W. mit einer Wärmeabsorption = —1,36 Cal. Die Bildungswärme des festen Salzes berechnet sich, wie folgt:

$C_7H_6O_5$ (Lsg.) + NaOH (Lsg.) = $C_6H_5O_5Na$ (Lsg.) + H_2O (Lsg.) . . +19,62 Cal.

Diese Bildungswärme ist niedriger als die des Mononatriumgallats u. nur wenig höher, als die des Mononatriumsalicylats. Die beiden Isomeren, Pyrogallolcarbonsäure und die Gallussäure, unterscheiden sich demnach deutlich in thermischer Hinsicht, und zeigt die Gallussäure im festen wie im gel. Zustande eine höhere Acidität als ihr Isomeres. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 616—17. 20/7.) ROTH.

H. **Limpricht**, *Über die p-Toluyl-p-benzoësäure und p-p-Benzophenondicarbonsäure.* (Nach Unterss. von **Clauss**.) p-Toluyl-p-benzoësäure (WEILER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 1184) erhält man am leichtesten durch Oxydation von *p-p-Ditolylketon*, das man durch allmähliches (3—4 Stdn.) Eintragen von 100 g $AlCl_3$ in 200 g der im Handel vorkommenden 20%igen Lsg. von $COCl_2$ in Toluol und schliefsliches gelindes Erwärmen darstellt; rhombische Nadeln (aus h. A.), F. 95°. Bei anhaltender Digestion mit Zn-Staub und Ammoniak geht es in *Dimethylbenzhydrol*, $CH(OH)(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$, F. 62°, bei der Oxydation mit 2 Mol. CrO_3 in Eg. in ein Gemisch von Toluylbenzoësäure und Benzophenondicarbonsäure über, die sich mit Hilfe der K-Salze — dasjenige der Monocarbonsäure krystallisiert zuerst aus — voneinander trennen lassen.

p-Toluyl-p-benzoësäure, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Seideglänzende, schuppigblättrige Aggregate (aus h. A.), die beim Zerdrücken in lebhaft polarisierende Blättchen zerfallen; F. 228°, sublimiert bei 250°, ll. in A. und Eg., schwerer in Ä., Bzl. und h. W. Löst sich mit goldgelber Farbe in konz. H_2SO_4, aber erst bei 150° erfolgt B. einer Sulfonsäure. Bariumsalz, $Ba \cdot (C_{15}H_{11}O_3)_2$ (bei 135°), haarförmige Nadeln (aus h. was. Lsg.). Silbersalz, $Ag \cdot C_{15}H_{11}O_3$, weifser, in W. fast unl. Nd. — *Methylester*, feine Nadeln (aus Holzgeist), F. 126°. — *Chlorür*, weifse, derbe Krystalldrusen (aus Toluol + PAe.), F. 110°, im Vakuum teilweise sublimierbar. — *Amid*, flache Prismen (aus A.), F. 196°. — *Phenylditolylketon*, $C_6H_4(CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. B. aus Toluylbenzoësäurechlorür und Toluol bei Ggw. von $AlCl_3$. Wasserklare, sechsseitige, wahrscheinlich rhombische Tafeln (aus Aceton), F. 188°, wl. in Ä., leichter in A. und Aceton, sll. in Bzl. und Eg. — *Toluylcarbinolbenzoësäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH)C_6H_4 \cdot CO_2H + {}^1/_2H_2O$. B. beim Digerieren der ammoniakalischen Lsg. der Toluylbenzoësäure mit Zn-Staub. Farblose, trikline Blättchen oder Säulen (aus h. W.), F. 161,5°, ll. in A., Ä., Eg., wl. in Bzl. Silbersalz, $Ag \cdot C_{15}H_{13}O_3$, weifser, krystallinischer Nd.

p-p-Benzophenondicarbonsäure, $CO(C_6H_4 \cdot COOH)_2$. B. neben p-Toluylbenzoësäure bei der Oxydation des Ditolylketons. Mkr. Nadeln oder Säulen (aus h. A.); F. über 360°, wobei sogleich auch Sublimation beginnt, swl. in A., Ä., Bzl., leichter in Eg. Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{15}H_8O_5$. Feiner, weifser Nd. Die Darst. des anormalen Silbersalzes, $Ag_2 \cdot C_{15}H_8O_5 \cdot Ag_2O$ (Brömme, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 521), gelang nicht. — *Dimethylester*, $C_{15}H_8O_5(CH_3)_2$. Weifse Blättchen (aus Aceton), F. 224°, swl. in A. — *p-p-Benzophenondicarbonsäurechlorür*, $CO(C_6H_4 \cdot COCl)_2$. Schwach gelbliche, säulenförmige, rhombische Krystalle (aus h. Toluol), F. 133°. — *p-p-Benzophenondicarbonsäureamid*. Feine, weifse Nadeln (aus h. W.), F. über 300°. — *p-p-Benzhydroldicarbonsäure*, $CH(OH)(C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$. B. beim Erwärmen der ammoniakalischen Lsg. der Benzophenondicarbonsäure mit Zinkstaub. Kleine, farblose Nadeln (aus h. W.), F. 286° (Zers.; vorher erweichend), ll. in A., Ä., wl. in h. W. (Liebig's Ann. **312**. 91—98. 10/7. [28/4.] Greifswald. Chem. Inst. der Univ.) Helle.

H. Limpricht, *Über die o-Xylolphtaloylsäure und die Phtaloylphtalsäure. o-Xylolphtaloylsäure*, $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (F. Meyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 636). B. aus o-Xylol, Phtalsäureanhydrid und $AlCl_3$ in CS_2. Farblose, sternförmig gruppierte Nadeln oder Tafeln (aus A.), monoklin (?), F. 162°. — *Chlorid*. Dünne, farblose Blättchen (aus Bzl. oder Ä.), F. 113—114°, leicht zers. — *Xylolphtaloylacetanhydrid*, $CH_3CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COC_6H_3(CH_3)_2$. B. beim Erwärmen der Xylolphtaloylsäure mit überschüssigem Acetanhydrid. Säulenförmige, monokline, bei 102° schm. Krystalle, die bei 200° Acetanhydrid verlieren. — *o-Xyloltolylphtalid*. B. nach Friedel-Crafts' Methode sowohl aus o-Xylolphtaloylsäurechlorid und Toluol, als auch aus p-Toluyl-o-benzoylchlorid und o-Xylol. Wasserklare, monokline Prismen (aus CS_2), ll. in A., CS_2, Chlf., schwerer in Ä. und Bzl., unl. in Lg. — *o-Xylylphtalid*. B. durch Reduktion der Xylolphtaloylsäure in alkoh. Lsg. mittels Zink und HCl. Kleine, weifse Nadeln (aus A.), F. 138°, ll. in A., Eg., Bzl., wl. in CS_2, unl. in Ä. — *Dimethyl-o-benzylbenzoësäure*, $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. B. durch Reduktion der Xylolphtaloylsäure mittels Zn-Staub und verd. NH_3. Stark lichtbrechende Krystalle (aus A.), F. 134°, ll. in k. A., unl. in PAe. Silbersalz, $Ag \cdot C_{16}H_{15}O_2$, weifser, amorpher Nd. — *o-Dimethylanthranol*. B. aus Dimethylbenzylbenzoësäure und konz. H_2SO_4 bei 70°. Kleine, gelbe Nadeln (aus A.), F. 149° (frisch dargest.), ll. in Ä., Chlf., wl. in Bzl. Geht beim Liegen an der Luft unter Dunkelfärbung teilweise, vollständig bei der Oxydation mittels CrO_3 in Eg.-Lsg. in *Dimethylanthrachinon* über, gelbe Nadeln (aus A.), F. 200° (sublimiert; Elbs giebt [J. pr. Chem. [2] **41**. 6; C. **90**. I. 320] F. 183° an). Färbt sich mit Zn-Staub und wss. Alkali blutrot.

Phtaloylphtalsäure, $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(COOH)_2 \cdot H_2O$. B. durch Oxydation der o-Xylolphtaloylsäure in alkal. Lsg. mittels $KMnO_4$ bei gelinder Wärme. Feines Krystallpulver (aus h. verd. A.), F. 189° (getrocknet), all. in A. und Aceton, wl. in Ä., Bzl., CS_2. Ammonsalz, $(NH_4CO_2)_2C_{12}H_7$, zerfliefslich. Bariumsalz, $[C_{12}H_7(CO_2)_2]_2Ba_3 + 8H_2O$, zu Warzen vereinigte spitze Nadeln, ll. in h. W. Silbersalz, weifser Nd., l. in viel h. W. — Der *Methylester* wurde nur als zähe M., nicht krystallisiert erhalten. — Bei Einw. selbst eines Überschusses an PCl_5 lassen sich nur zwei Hydroxyle der drei Carboxylgruppen der Phtaloylphtalsäure durch Cl ersetzen; beim Erhitzen auf 215—220° verliert die Säure H_2O unter B. des *Phtaloylphtalsäureanhydrids*, $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CO)_2O$, weifse Krystallgruppen (aus h. Bzl.), F. 175°. Es nimmt viel leichter H_2O auf unter Rückbildung der Säure, als Phtalsäureanhydrid, an welchem Umstande die Darst. gut charakterisierter Salze des Phtaloylphtalsäureanhydrids scheiterte.

Beim Lösen des Phtaloylphtalsäureanhydrids in alkoh. Ammoniak scheint eine amidartige Verb. zu entstehen, während sich beim Erhitzen des NH_4-Salzes der Phtaloylphtalsäure auf 220° ein *Imid*, $NH_2CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4(CO)_2NH$ (?), mkr.,

gelbe Krystalle, F. 240° (unscharf), bildet. — Nach der FRIEDEL-CRAFTS'schen Methode liefert Phtaloylphtalsäureanhydrid mit Toluol die *Phtaloyltoluylbenzoësäure*, $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot COOH$, als amorphen Nd. (aus Bzl. + PAe.), die sich bei 86° zers., ohne vorher zu schmelzen, und ll. in indifferenten Lösungsmitteln ist. Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{22}H_{14}O_6$, weifser, amorpher Nd. Bariumsalz, $Ba(C_{22}H_{14}O_6)$ (bei 130°).

Aus der Phtaloyltoluylbenzoësäure mittels konz. H_2SO_4 2 Mol. H_2O abzuspalten und zum Dichinon, $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_3 \cdot CH_3$, zu kommen, gelang nicht. (LIEBIG's Ann. **312**. 99—109. 10/7. [28/4.] Greifswald. Chem. Inst. der Univ.) HELLE.

H. Limpricht, *Über die p-Toluyl-β-propionsäure.* In gleicher Weise, wie die p-Toluylbenzoësäure erhält man nach FRIEDEL-CRAFTS' Methode aus Bernsteinsäureanhydrid, Toluol und $AlCl_3$ die *p-Toluyl-β-propionsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot CO_2H$ (BURCKER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 718; C. **88**. 576). Feine Nadeln u. Blättchen (aus h. W. oder verd. A.), F. 127°, ll. in Ä., A., Eg., Bzl., unl. in CS_2. Giebt mit PCl_5 ein nicht in Krystallen zu erhaltendes, leicht zersetzliches Chlorür. — *p-Toluyl-β-propionsäuremethylester*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot CO_2CH_3$. Weifse, seideglänzende Nadeln, F. 43°, unzersetzt im Vakuum destillierbar. Liefert bei Einw. von NH_3 bei gelinder Wärme *Toluylpropionsäureamid*, bläulichschimmernde Blättchen (aus h. W.), F. 160° (Blaufärbung). — *Tolylpyridazinon*, $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \| \quad\quad\quad\quad \| \\ CO \cdot NH \cdot N \end{matrix}$. B. aus Toluylpropionsäure und Hydrazinsulfat in alkal. (NaOH)-Lsg.; Blättchen, F. 147°.

Bei der Oxydation der Toluylpropionsäure tritt leicht Spaltung unter B. von p-Toluylsäure ein, in sehr verd. Lsg. liefert sie jedoch mit $KMnO_4$ *Propiophenondicarbonsäure*, $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, die bei 246° sintert, ohne scharfen F. zu zeigen. Bariumsalz, weifse Krystallwarzen. Silbersalz, weifse Krystalle (aus viel h. W.). — Die Reduktion der Toluylpropionsäure geht durchaus nicht glatt vor sich, doch deuten die erhaltenen Resultate darauf hin, dafs sie ähnlich verläuft wie diejenige der Toluylbenzoësäure, dafs sich also eine dem Tolylphtalid entsprechende, laktonartige Verb. bildet.

Succinylchlorid liefert mit Toluol bei Ggw. von $AlCl_3$ die beiden Verbb.:

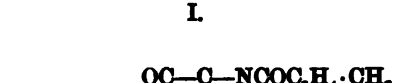
I. $C_2H_4(COC_6H_4 \cdot CH_3)_2$ und II. $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2 \cdot \overset{\overset{O}{\frown}}{C} \cdot C_2H_4 \cdot CO$,

von denen sich die erste auch zunächst aus der h. alkoh. Lsg. des Reaktionsprod. ausscheidet. — *Succitolylketon* (I.). Nadeln (aus A.), hexagonal, F. 161°. CrO_3 in essigsaurer Lsg. oxydiert es zu einem Gemisch der beiden möglichen Säuren, Mono- und Dicarbonsäure, von denen erstere bei 225—230° schm., während letztere, ohne vorher zu schm., zu sublimieren scheint. — *Ditolylsuccinid* (II.). Schwach gelbliche, glimmerartige Blättchen (aus verd. A.), hexagonal, F. 156—157°; l. sich in h. NaOH unter B. des Na-Salzes der zugehörigen Oxysäure. (LIEBIG's Ann. **312**. 110—17. 10/7. [28/4.] Greifswald. Chem. Inst. der Univ.) HELLE.

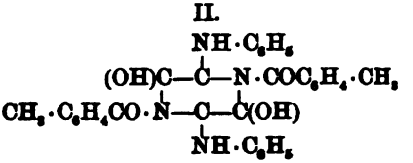
L. Rügheimer und **F. Fehlhaber**, *Über Homologe des Hippuroflavins.* Auf den Ester der Acetursäure, $CH_3 \cdot CONHCH_2COOC_2H_5$, wirken die Chloride des Phosphors zersetzend ein, ohne dafs sich dabei ein dem Hippuroflavin aus Hippursäureester entsprechender Körper bildet. Dagegen liefern die Ester der Analogen der Hippursäure, welche, wie die Tolursäuren, ein aromatisches Säureradikal enthalten, dem Hippuroflavin ähnliche Verbb. Der Eintritt von Alkylen in die Benzoylgruppen des Hippuroflavins macht sich besonders bemerkbar bei der Einw. von Aminbasen auf die Homologen des letzteren, insofern als er die gleiche Wirkung hat, wie der Eintritt von Seitenketten in die Aminbasen, welche man auf Hippuroflavin wirken

läßt. So liefert z. B. p-Toluroflavin I. mit Anilin das dem Dihydrohippuroflavindianilid entsprechende Dihydro-p-toluroflavindianilid II., aber während das Dihydrohippuroflavindianilid durch Nitrobenzol in Hippuroflavindianilid übergeführt wird, liefert Dihydro-p-toluroflavindianilid keinen analogen Körper, sondern unter Abspaltung eines Mol. Anilin das p-Toluroflavinmonoanilid III. Vermutlich ist diese

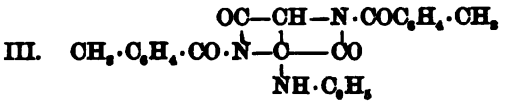
I.



II.



III.



eigenartige Wirkung der Seitenketten auf räumliche Verhältnisse zurückzuführen.

Die Überführung des *p-Toluraäureesters*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CONHCH_2CO_2C_2H_5$, Nadeln (aus Lg.), F. 69° in *p-Toluroflavin* (*p-Dimethylhippuroflavin*) I. erfolgt durch PCl_5 ebenso wie diejenige des Hippursäureesters in Hippuroflavin (Rügheimer, Liebig's Ann. **287**. 50; C. **95**. II. 643). Gelbe, sternförmig gruppierte Nädelchen (aus h. Eg.), schm. nicht bis 285° (Braunfärbung), unl. in Ä., Bzl., Chlf., fast unl. in A. Addiert in Eg.-Lg. bei Wasserbadtemperatur 2 Mol. Anilin unter B. des *Dihydro-p-toluroflavindianilids* II., farbloser, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unl. Krystalle, die in alkoh. KOH mit gelber Farbe löslich sind. Beim Kochen mit Nitrobenzol spaltet dieses ein Mol. Anilin ab und geht in *p-Toluroflavinmonoanilid* III., gelbe, seideglänzende Nadeln (aus h. A.), F. 255—257° (teilweise Zers.; bei 230° Dunkelfärbung), kaum l. in Ä., zll. in h. Eg. und Bzl., schwerer in h. A. Wie Anilin wirkt auch p-Toluidin bei Ggw. von Eg. auf p-Toluroflavin ein, das entstehende *Dihydro-p-toluroflavindi-p-toluid* (schm. nicht bis 270°; bei 230° Dunkelfärbung) spaltet beim Erwärmen ein Mol. Base ab und liefert das *p-Toluroflavin-p-toluid*, goldglänzende Nadeln (aus h. A.), die bei 270° noch nicht geschmolzen sind (oberhalb 240° Dunkelfärbung).

o-Toluraäureester, Nadeln (aus h. W.), F. 55°, liefert in gleicher Weise wie das Isomere das *o-Toluroflavin* (*o-Dimethylhippuroflavin*), kleine, gelbe Nadeln (aus h. A. oder Eg.), die sich beim Erhitzen auf 285° allmählich dunkelbraun färben, ohne jedoch dabei zu schmelzen.

Auch der *Cuminursäureester*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ (die S. stellt man vorteilhaft aus Cuminylchlorid und Glykokoll bei Ggw. von NaOH dar), konzentrisch gruppierte Nadeln (aus Ä.), F. 49°, wl. in h. W., wird durch PCl_5 bei 140° in das *Cuminuroflavin* (*Di-p-isopropylhippuroflavin*), dünne, prachtvoll goldglänzende Tafeln (aus h. A. oder Eg.), F. 230—235° (Zers., Braunfärbung) umgewandelt. Wie die Analogen giebt dies beim Erhitzen mit Eg. und überschüssigem Anilin im Wasserbade das krystallinische *Dihydrocuminuroflavindianilid*, das durch Behandlung mit Nitrobenzol unter Abspaltung eines Mol. Anilin in *Cuminuroflavinmonoanilid*, hellgelbe, seideglänzende Nädelchen (aus h. Amylalkohol), die bis 290° nicht schmelzen (oberhalb 200° Bräunung), übergeht.

2,4,5-Trimethylhippursäure (*Durylursäure*), $(CH_3)_3^{2,4,5} \cdot C_6H_2 \cdot CO^1NH \cdot CH_2COOH$. B. aus dem Chlorid der Durylsäure (aus Pseudocumidin) und Glykokoll bei Ggw. von NaOH; glänzende Tafeln oder stern- oder büschelförmig angeordnete Nadeln (aus W.), F. 167°, ll. in h. W. und A., fast unl. in Ä., Bzl., Lg., Chlf. und CS_2. Calciumsalz, $Ca \cdot (C_{12}H_{14}O_3N)_2 + 3H_2O$. Krystallbüschel, zwl. in h. W. Barium-

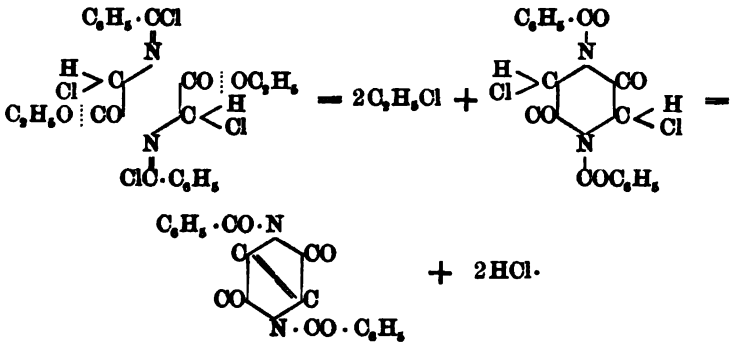
salz, $Ba(C_{12}H_{14}O_3N)_2 + 4H_2O$. Mikr. Nadeln oder unregelmäſsig begrenzte Blätter. Zinksalz, $Zn(C_{12}H_{14}O_3N)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Büschel- oder sternförmig gruppierte Nadeln.

Der *2,4,5-Trimethylhippursäureester (Durylursäureester)*, Nadeln, F. 96°, liefert zwar bei der Einw. von PCl_5 ein Hippuroflavin, jedoch in so geringer Ausbeute, daſs von weiterer Unters. abgesehen wurde.

In einer Nachschrift bespricht **L. Rügheimer** *die Konstitution des Hippuroflavins*, besonders die von Erlenmeyer jun. (Liebig's Ann. **307**. 76; C. **99**. II. 295) für das Hippuroflavin aufgestellte Formel $C_6H_5\cdot CO\cdot \overline{N\cdot CO\cdot C} : \overline{C\cdot CO\cdot N}\cdot CO\cdot C_6H_5$ und giebt die Gründe an, weshalb er an der von ihm früher aufgestellten Formel

$$\begin{array}{l} \quad OC-C-N\cdot COC_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot N-C-CO \end{array}$$

, die seiner Ansicht nach, sowohl was Entstehung, als Verhalten des Hippuroflavins betrifft, den Thatsachen besser zu entsprechen scheint, festhält. Die B. des Hippuroflavins interpretiert Vf. in der Weise, daſs er annimmt, bei der Einw. zweier Mol. PCl_5 auf ein Mol. Hippursäureester entstehe in der ersten Phase der Rk. das Amidchlorid $C_6H_5\cdot CCl_2\cdot NH\cdot CHCl\cdot COOC_2H_5$, resp. das Imidchlorid $C_6H_5\cdot CCl : N\cdot CHCl\cdot CO_2C_2H_5$, welch' letzteres die Muttersubstanz des Hippuroflavins sei:



Für die in der ersten Gleichung ausgedrückte Rk. ist ein Analogiefall freilich nicht bekannt, wohl aber für den durch die zweite Gleichung dargestellten Prozeſs (vgl. Abenius und Widman, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1664). — Bezüglich der Deutung des Verhaltens des Hippuroflavins unter Zugrundelegung der vom Vf. für dasselbe aufgestellten Formel verweist er auf seine frühere, den gleichen Gegenstand betreffende Abhandlung (Liebig's Ann. **287**. 50); im wesentlichen gründet sie sich auf die Annahme, daſs das Hippuroflavin ein bis zu gewissem Grade an die Chinone sich anschlieſsender Körper ist. (Liebig's Ann. **312**. 65—90. 10/7. [25/4.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) Helle.

Ph. Barbier, *Über das Citral und seine isomeren Formen*. Gegenüber Tiemann und Kerschbaum (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 877; C. **1900**. I. 1023) stellt Vf. zunächst fest, daſs die Konstitutionsformel des Citrals nicht durch Tiemann, sondern durch die Synthesen von Bouveault u. Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 393; C. **96**. I. 707) begründet worden ist. Letztere haben auch zuerst die Existenz von wenigstens zwei Isomeren des Citrals behauptet (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 1159; **122**. 844; C. **96**. I. 375. 1125), und kommt auch in diesem Punkt ihnen die Priorität vor Tiemann zu. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 617—18. 20/7.) Roth.

Francesco Angelico, *Über die Dioxime des Camphers*. Durch Einw. von Brom auf Pernitrosocampher, $C_{10}H_{16}N_2O_2$, entsteht nach Angeli und Rimini der Brom-

pernitrosocampher, $C_{10}H_{15}BrN_2O_2$, F. 114°, der durch Alkali in den Isobrompernitrosocampher, F. 67°, übergeht. Vf. fand, daſs bereits bei der Bromierung des Pernitrosocamphers beide Isomeren gleichzeitig entstehen und sich leicht auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in A. trennen lassen. Die Identität des direkt, sowie durch Umlagerung des Brompernitrosocamphers mittels Alkali erhaltenen Isoprod. wurde auch durch krystallographische Messungen (G. Boeris) festgestellt. Der Isobrompernitrosocampher liefert mit Äthyljodid bei Ggw. von Natriumäthylat eine schwere Fl., unl. in Alkali, anscheinend den betr. *Äthyläther*. Mit konz. H_2SO_4 liefern beide Bromderivate unter N_2O-Entw. das *Isocamphenon*, das durch sein Semicarbazon und sein Oxim identifiziert wurde. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geben dieselben glatt *Camphersäure*, enthalten danach, wie der gewöhnliche Bromcampher, ihr Brom in der Methylengruppe entsprechend der Formel $C_8H_{14}<\begin{matrix}CN_2O_2\\ |\\ CHBr\end{matrix}$. Diese Konstitutionsauffassung wird noch bestätigt durch das übrigens ganz gleiche Verhalten der beiden Brompernitrosocampher gegen Hydroxylamin einmal in alkal. Lsg., zweitens bei Ggw. von Natriumacetat Im ersteren Falle entsteht das von Manasse beschriebene *Campher-β-dioxim*, F. 220°, im anderen Falle zwei durch ihre verschiedene Löslichkeit in A. leicht trennbare feste Körper, das *Campher-α-dioxim*, F. 181 bis 182°, von Manasse und das bisher unbekannte *Campher-δ-dioxim*, $C_{10}H_{16}N_2O_2$, F. gegen 245°, wl. in A., charakterisiert durch sein *Dibenzoylderivat*, $C_{10}H_{14}(NO\cdot COC_6H_5)_2$, F. 188°, und ferner ein öliges Prod. wahrscheinlich das *Campher-γ-dioxim* von Manasse.

Die B. dieser Campherdioxime aus den Brompernitrosocamphern hat an sich nichts auffälliges, da einmal Pernitrosocampher mit Hydroxylamin bekanntlich Campheroxim, sowie andererseits Bromketone die entsprechenden Dioxime der betreffenden Diketone liefern. Die vier Gruppen:

$$O{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}O \qquad O{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}HBr \qquad NOH{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}O \qquad N_2O_2{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}HBr$$

reagieren demgemäſs mit Hydroxylamin alle in gleicher Weise unter B. der Dioxime, $NOH{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}NOH$. Auch der gewöhnliche *Bromcampher* liefert, entgegen den Angaben von Goldschmidt und Koreff, beim Kochen in wss. alkoh. Lsg. mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat das *α*- und das *δ-Campherdioxim*.

Die Existenz von vier Campherdioximen ist im vollen Einklang mit der Theorie. Denn während nach Hantzsch und Werner ein s-Diketon in drei stereoisomeren Formen auftreten kann, und wie z. B. das Benzil auch in drei Modifikationen bekannt ist, sieht die Theorie für ein a-Diketon die folgenden vier möglichen Konfigurationen voraus:

$$\begin{matrix}R\cdot C & \text{———} & C\cdot R_1\\ \| & & \|\\ NOH & & HON\end{matrix} \qquad \begin{matrix}R\cdot C & \text{———} & C\cdot R_1\\ \| & & \|\\ NOH & & NOH\end{matrix} \qquad \begin{matrix}R\cdot C & \text{———} & C\cdot R_1\\ \| & & \|\\ HON & & HON\end{matrix} \qquad \begin{matrix}R\cdot C & \text{—} & C\cdot R_1\\ \| & & \|\\ HON & & NOH\end{matrix}$$

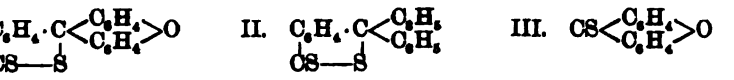
Wenn auch die Struktur des Camphers noch nicht sicher gestellt ist, ist doch das Camphochinon ohne Zweifel ein a-Diketon, und sind zum erstenmale alle theoretisch möglichen Dioxime eines solchen dargestellt worden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 9. II. 47—51. [15/7.*].) Roth.

H. Thoms, *Über die Bestandteile des Cascarillöls und zur Kenntnis der Undecylensäure.* Durch G. Fendler wurden im Cascarillöl gefunden: freie Säure (2,10%), Eugenol (0,30%), Terpen, $C_{10}H_{16}$, Kp. 155—157° (10,0%), Linkslimonen (8,8%), p-Cymol (13,20%), Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, K. 255—257° (10,5%), Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, Kp. 260—265° (33%), Alkohol, $C_{15}H_{23}\cdot OH$, Kp. 280—290° (11%), hochsiedende sauerstoffhaltige Substanzen (10%), Harz (1,1%). Die Terpene und das Cymol

wurden von den höher siedenden Anteilen durch Dest. mit absolutem A. getrennt. Das *Terpen*, Kp. 155—157°, ist nicht mit Pinen identisch; es addiert 1 HCl u. 2 Br, die Prodd. sind ölig. *Nitrosochlorid*, $C_{10}H_{16}NOCl$, F. 91—92°. *Nitrolpiperidid*, $C_{10}H_{16}(NO)\cdot NC_5H_{10}$, F. 112°. — Die freie S. ist ein Gemisch von Palmitinsäure und Stearinsäure, die bei der Dest. zurückbleiben und der überdestillierenden *Cascarillsäure*, $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3\cdot C_9H_{16}\cdot CO_2H$. Öl. D^{20}. 0,9324. F. gegen —18°. Kp. 268 bis 270°. Giebt ein Amid $C_{10}H_{19}CO\cdot NH_2$ vom F. 78°. Wird von Permanganat kaum angegriffen. Rauchende Salpetersäure liefert in geringer Ausbeute eine *Säure* $C_{11}H_{18}O_4$; atlasglänzende Blättchen, F. 111°; ist ungesättigt. Zum Vergleich untersuchten Vff. die *Undecylensäure*, $C_{11}H_{20}O_2 = CH_2:CH(CH_2)_8\cdot CO_2H$. Diese wird durch rauchende Salpetersäure bei 60° zu Sebacinsäure, $CO_2H(C_2H_2)_8\cdot CO_2H$, gespalten, durch Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur entsteht *Dioxyundecylensäure*, $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot(CH_2)_8\cdot CO_2H$, in geringer Ausbeute (schon von Hazura und Grüssner gefunden); bei 0° erhält man dagegen eine *Ketonoxysäure*, $C_{11}H_{20}O_4 = CH_2(OH)\cdot CO\cdot(CH_2)_8\cdot CO_2H$. Reduziert Fehling'sche u. ammoniakalische Silberlösung. Liefert ein Semicarbazon, F. 145°. Bei der Oxydation entsteht Sebacinsäure. Auch durch Blausäureanlagerung und Verseifung des Oxynitrils wurde nur Sebacinsäure gewonnen. Demnach ist Cascarillsäure mit Undecylensäure nicht identisch. (Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte **1899**. II. 648—52. [19/9.* 1899.] Berlin. Pharm. chem. Univ.-Lab.) Rassow.

Richard Meyer, *Über einige Thioderivate der Di- und Triphenylmethanreihe.* Im Anschluſs an frühere Unterss. (vgl. Z. physik. Ch. **24**. 468; C. **97**. II. 930) hat Vf. feststellen wollen, in welcher Weise der Eintritt von Schwefel an Stelle von Sauerstoff in die fluorophoren Gruppen die Fluoreszenz beeinfluſst.

Gemeinsam mit **J. Szanecki** hat Vf. durch Zusammenschmelzen von Phosphorpentasulfid mit Fluoran ein *Dithiofluoran*, $C_{20}H_{12}S_2O$, schön rot gefärbte Prismen, F. 156°, l. in H_2SO_4 mit rotgelber Farbe u. ohne bemerkbare Fluoreszenz, erhalten. Durch bloſses Kochen mit alkoh. Kali wird Fluoran regeneriert. Die Konstitution des Dithiofluorans (Formel I.) folgt aus seiner Analogie mit dem durch Einw. von Schwefelphosphor auf Diphenylphtalid erhaltenen *Dithiodiphenylphtalid*, $C_{20}H_{14}S_2$, (Formel II.), schöne rotgelbe Nadeln, l. in konz. H_2SO_4 mit schwach gelber Farbe



und ohne Fluoreszenz. Die vom Vf. dem Dithiofluoran zugeschriebene Konstitution wird bestätigt durch das bei Einw. von Phosphorpentasulfid auf Xanthon gewonnene *Xanthion*, dem nach Graebe und Röder (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1689; C. **99**. II. 205) die Formel III. zukommt, und das ebenso wie das Dithiofluoran schon beim Kochen mit alkoh. Kali seinen Schwefel abgiebt unter B. von Xanthon.

Nach den bisherigen Verss. scheint der Schwefel bei der Schwefelphosphorschmelze kaum in den Pyronring einzutreten, aber leicht den Keton- und Laktonsauerstoff ersetzen zu können, doch gedenkt Vf. seine Verss. fortzusetzen. Jedenfalls bilden die neu erhaltenen intensiv gefärbten Körper einen neuen Beweis für die stark chromophoren Eigenschaften des Schwefels in gewisser Atomverbindung. (Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte **1899**. 96—98. [19/9.* 1899. München.] Braunschweig.) Roth.

A. Seyewetz, *Über die Zusammensetzung von Verbindungen erhalten aus Fuchsin und Farbstoffen mit saurer Chromophorgruppe.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 618 bis 627. — C. **1900**. II. 333.) Roth.

A. Heffter, *Zur Kenntnis der Embeliasäure.* (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1899**. II. 655—56. — C. **1900**. I. 606.) RASSOW.

A. Hilger, *Über den Farbstoff des Safrans.* Der Farbstoff des *Safrans* ist ein Phytostearinester der Palmitin- und Stearinsäure und schliefst noch einen KW-stoff, C_nH_{2n+2}, vom F. 71° ein (analog ist das Carotin zusammengesetzt), in der lebenden Narbe wird er mit Glucose und einem äth. Öl glucosidartig verbunden sein. Das *ätherische Öl* besteht aus Terpen und einer Verb. $C_{10}H_{18}O$; in den niedersiedenden Prodd. sind Pinen und Cineol. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1899**. 669. [19/9. 1899.*] München.) RASSOW.

Ludwig Wolff, *Über Substitutionsprodukte der Tetronsäure.* 1. α-Nitrotetronsäure und Abkömmlinge. Die Nitrotetronsäure entsteht sowohl durch Einw. von HNO_3 auf Tetronsäure als auch durch Oxydation der Oximidotetronsäure (LIEBIG's Ann. **291**. 244; C. **96**. I. 1263):

$$O<\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CO\cdot C:NOH\end{matrix} + O = O<\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CO\cdot C(NO)OH\end{matrix},$$

und zwar tritt sie nur in einer Form auf, so dafs die Existenz einer Isomeren wenig wahrscheinlich ist. Sie ist eine wahre, sehr starke S. (keine Pseudosäure), trotzdem färben sich Lsgg. der freien S. und ihrer Salze nicht mit $FeCl_3$. Bildungsweise und Überführbarkeit der S. in Amidotetronsäure ergeben, dafs der N direkt an das α-C-Atom gebunden ist; dem entsprechen die Formeln I.—V. für die Nitrosäure:

$$\text{I.}\quad O<\begin{matrix}CH_2\cdot CO\ O\\ CO\cdot C\text{———}N(OH)\end{matrix}\qquad \text{II.}\quad O<\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CO\cdot C:N<\begin{matrix}O\\ OH\end{matrix}\end{matrix}\qquad \text{III.}\quad O<\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CO\cdot C<\begin{matrix}NO\\ OH\end{matrix}\end{matrix}$$

$$\text{IV.}\quad O<\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CO\cdot CHNO_2\end{matrix}\qquad \text{V.}\quad O<\begin{matrix}CH_2\cdot C(OH)\\ CO\cdot C\cdot NO_2\end{matrix}\qquad \text{VI.}\quad O<\begin{matrix}CH_2\cdot C(OH)\\ CO\cdot C\cdot NH_2\end{matrix}$$

von diesen ist jedoch IV. in anbetracht der stark sauren Natur der Nitrotetronsäure und wegen des Verhalten ihres Methylesters wenig wahrscheinlich, und Formel V. ist auszuschliefsen, weil die Nitrotetronsäure analog den α-disubstituierten Tetronsäuren sowohl in saurer als in alkalischer Lsg. mit NH_2OH oder Phenylhydrazin reagiert, und weil ferner der Methylester der Nitrosäure, in welchem das Methyl an O gebunden ist, ein Oxim liefert, das beim Verseifen das Oxim der Nitrotetronsäure giebt. Das Oxim der Nitrotetronsäure färbt sich im Gegensatz zu seinem Methylester u. der Nitrotetronsäure selbst mit $FeCl_3$, was vielleicht durch verschiedenartige Konstitution der Nitrogruppe in der Nitrotetronsäure einer- u. ihrem Oxim andererseits hindeutet.

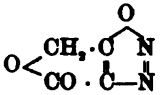
Die aus der Nitrosäure durch Reduktion entstehende Amidotetronsäure VI. wird durch HNO_2 in das Anhydrid der Diazotetronsäure verwandelt, dem, da es nicht den Charakter der Diazokörper besitzt, Formel VII. zukommt. Beim Kochen mit Barytwasser zers. es sich unter Abgabe des gesamten Stickstoffs und B. von Glykolsäure; wahrscheinlich findet dabei Aufspaltung an zwei Stellen statt, die zunächst zum Salze der Diazoessigglykolsäure führt, denn wenn die eiskalte Ba-Salzlsg. vorsichtig ange-

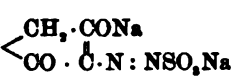
$$O<\begin{matrix}CH_2\cdot C\overset{O}{\diagdown}N\\ CO\cdot C\text{—}N\end{matrix} + baOH = O<\begin{matrix}CH_2\cdot COOba\\ CO\cdot CH\cdot N_2\end{matrix}$$

säuert wird, so erhält man unter lebhafter N-Entw. das Anhydrid der Glykolsäure, die Glykoglykolsäure:

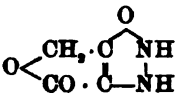
$$HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CHN_2 + H_2O = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2OH + N_2,$$

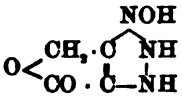
die beim Erwärmen mit W. in 2 Mol. Glykolsäure zerfällt, keine $FeCl_3$-Rk. giebt u. sich beim Erhitzen auf 140° nicht verändert. Nur in seinem Verhalten gegen Na_2SO_3 erinnert das Diazotetronsäureanhydrid an die Anhydride der Diazophenole, es liefert das Salz der Diazotetronsulfonsäure VIII., das durch Jod wieder in das ursprüng-

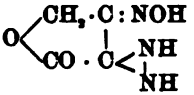
VII. 

VIII. 

liche Anhydrid verwandelt wird, während Brom unter N-Entw. B. von Brom- bezw. Dibromtetronsäure veranlaßt; nascierender Wasserstoff führt das Salz in Amidotetronsäure über. Beim Ansäuern mit HCl bildet sich neben H_2SO_4 u. etwas schwefliger S. das Dihydrür des Diazotetronsäureanhydrids IX., das aus Diazotetronsäureanhydrid

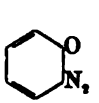
IX. 

X. 

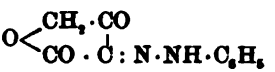
XI. 

und schwefliger Säure nicht zu erhalten ist. Beide Verbb. werden durch Alkali zers., dabei tritt Tetronsäure auf. Das aus dem Dihydrür entstehende Oxim X. oder XI. verhält sich wie eine schwache S. und reduziert in wss. Lsg. sehr leicht HgO- oder Hg-Salze, dabei findet jedoch auch Zers. unter N-Entw. und schließlich B. von β-Oximidobutyrolakton statt, das einerseits in Tetronsäure und NH_2OH spaltbar ist und andererseits durch HNO_2 in Dioximidobutyrolakton übergeführt werden kann.

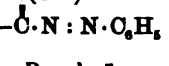
Vf. vergleicht das farblose Diazotetronsäureanhydrid mit den aus Amidophenolen erhältlichen gelb gefärbten inneren Anhydriden der Diazophenole bezüglich ihrer Ähnlichkeit und äußert die Überzeugung, daß sich die o- und p-Diazophenole vom o- resp. p-Chinon durch Ersatz eines O-Atoms durch die N_2-Gruppe ableiten, daß sie also den Formeln XII. und XIII. entsprechen:

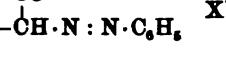
XII. 

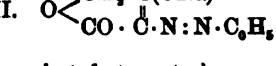
XIII.

XIV. 

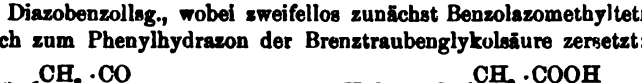
2. α-Phenylhydrazon des Diketobutyrolaktons. Die aus Tetronsäure und Diazobenzollsg. entstehende Verb. $C_4H_2O_3 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$ kann nach einer der Formeln XIV., XV. oder XVI. zusammengesetzt sein. Nun hat sich ergeben, daß die freie Verb. ein Phenylhydrazon ist, das schon durch verd. Sodalsg. in das Salz der Benzolazotetronsäure (XVII.) umgelagert wird, sie ist also nach HANTZSCH's Defini-

XV. 

XVI. 

XVII. 

tion eine Pseudosäure. Sie giebt ferner keine $FeCl_3$-Rk., reagiert fast neutral, zers. aber Soda mit Leichtigkeit unter B. eines neutral reagierenden, durch CO_2 zerlegbaren Salzes, außerdem liefert sie mit NH_2OH u. Phenylhydrazin ein Oxim bezw. Osazon, während ihr Na-Salz in schwach alkal. Lsg. indifferent gegen diese Reagenzien ist. Berücksichtigt man dann noch das Verhalten der α-Methyltetronsäure gegen Diazobenzollsg., wobei zweifellos zunächst Benzolazomethyltetronsäure entsteht, die sich zum Phenylhydrazon der Brenztraubenglykolsäure zersetzt:



so fällt die Entscheidung auf Formel XIV. für die freie Verb. und auf Formel XV. für ihre Salze. — Gleich dem Phenylhydrazon des Diketobutyrolaktons sind auch die Phenylhydrazone des Oxymethyl- (XVIII.) und Phenylketoisoxazolons (XIX.) Pseudosäuren.

XVIII. $\begin{matrix} CH_2\cdot OH\cdot C:N \\ C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O$ XIX. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C:N \\ C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O$

Bezüglich der Leichtigkeit der Umwandlung der Hydrazone in Azokörper beobachtete Vf. einen Unterschied insofern, als einzelne Hydrazone schon von Sodalsg., andere nur von NaOH aufgenommen wurden; die Umlagerung erfolgte um so leichter, je beständiger die Salze der Azoverbb. in wss. Lsg. waren.

3. Jodtetronsäure und Tetronsulfonsäure. Jod wirkt auf k. wss. Tetronsäurelsgg. sofort unter B. von Jodtetronsäure bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustande ein; die Rk. ist umkehrbar und verläuft im entgegengesetzten Sinne, wenn die Konzentration der HJ erhöht wird. Ebenso wie Bromtetronsäure liefert Jodtetronsäure beim Chlorieren eine α-disubstituierte S., deren Konstitution durch Spaltung mittels NH_3 ermittelt werden konnte.

Rauchende H_2SO_4 führt die Tetronsäure in eine Monosulfonsäure, $C_4H_3O_3\cdot SO_3H$, über.

I. Nitrotetronsäure, Amidotetronsäure und Abkömmlinge derselben von **L. Wolff** und **A. Lüttringhaus**. 1. *Nitrotetronsäure*. B. aus Tetronsäure oder Propylidenbistetronsäure und absol. HNO_3 bei —5° oder beim Oxydieren der Oximidotetronsäure mit CrO_3 in Eg. Wasserhelle, spitze Prismen (aus W.), zwei Mol. H_2O enthaltend, oder monokline (Eppler, Z. Krystall. **30**. 143. 145) Prismen (aus Aceton + Chlf.), F. 184° (Gasentw.), sll. in A. und W., wl. in Ä., Bzl., Chlf. Wird durch Alkalien völlig zersetzt, aus der kons. wss. Lsg. fällen $BaCl_2$ und salzsaures NH_2OH u. Phenylhydrazin die entsprechenden Salze. Bariumsalz, $Ba\cdot(C_4H_2O_5N)_2 + 4H_2O$. Schief abgeschnittene Säulen (aus h. W.), triklin (Eppler), wl. in k. W. — Calcium- und Strontiumsalz, monokline (Eppler) Tafeln. — Silbersalz, $Ag\cdot C_4H_2O_5N + H_2O$. Weiße Nädelchen in traubenartigen Aggregaten (aus sd. W.), zers. sich langsam bei 100°. — Hydroxylaminsalz, $NH_2OH\cdot C_4H_2O_5N$. Blättchen (aus w. W.), zers. sich bei 194—195°. — *Methylester*. B. aus nitrotetronsaurem Ag und CH_3J. Gelbliche, sechsseitige Täfelchen oder breite Nadeln (aus h. Methylalkohol oder W.), F. 143—144° (Gasentw.), zll. in h. A. oder W., swl. in A., Chlf., W.; liefert beim Verseifen Nitrotetronsäure zurück. — *Nitrotetronsäurephenylhydrazon*, $C_{10}H_9O_4N_3$. Das aus konz. wss. Nitrotetronsäurelsg. durch salzsaures Phenylhydrazin ausfallende Phenylhydrazinsalz (zers. bei etwa 170°) giebt beim Erwärmen mit W. das Phenylhydrazon, gelbbraune Prismen (aus h. Eg.), die sich bei 184—186° zers. In analoger Weise entsteht aus dem Hydroxylaminsalz *Nitrotetronsäureoxim*, $C_4H_4O_5N_2 + H_2O$, glänzende Tafeln, Prismen oder Nädelchen (aus h. W.), die sich, rasch erhitzt, gegen 147° zers.; wl. in W., Bzl., Chlf., zll. in h. W. Giebt mit Carbonaten hellgelbe, saure, mit Alkalien oder Erdalkalien tiefer gelb gefärbte neutrale Salze. — *Oxim des Methylesters der Nitrotetronsäure*. B. aus Nitrotetronsäuremethylester und salzsaurem NH_2OH in wss. Lsg. beim Aufkochen. Sechsseitige, hellgelbe Täfelchen (aus h. Methylalkohol), zers. sich bei 154—155°, zwl. in A., Ä., W., ll. in h. Methylalkohol.

2. *α-Amidotetronsäure* VI. B. durch Reduktion der Nitrosäure mittels NaHg oder in saurer Lsg. mittels Zink oder Zinn. Farblose, breite, zugespitzte Nadeln (aus k. konz. wss. Lsg. und absol. A.), die sich beim Erhitzen allmählich braun färben und oberhalb 250° verkohlen; sll. in Wasser (die wss. Lsg. giebt mit $FeCl_3$ hellrote, allmählich verblassende Färbung), swl. in Ä., A., Chlf. Wirkt stark reduzierend auf Silber-, Kupfer- und Eisenoxydsalze. — *Dibenzoylamidotetronsäure*, $C_4H_2O_2(O\cdot CO\cdot$

C_6H_5)NH·CO·C_6H_5. Feine Nadeln (aus h. A. oder Bzl.), F. 164°. Wird durch Sodalsg. in der Wärme sehr leicht zu der gegen Alkalien sehr beständigen *Monobenzoylamidotetronsäure*, $C_4H_2O_2$(OH)NH·CO·C_6H_5, lange Nadeln (aus sd. A.) oder vierseitige Prismen (aus h. Bzl.), F. 178°, verseift, die violette $FeCl_3$-Rk. giebt und Silberlsg. und FEHLING'sche Lsg. reduziert; beim Kochen mit Anilin entsteht aus ihr *Benzoylamidotetronsäureanilid*, $C_4H_2O_2$(NH·C_6H_5)NH·CO·C_6H_5, farblose Prismen (aus A.), F. 191—192°.

3. *Anhydrid der Diazotetronsäure* (*Diazoxyd des Butyrolaktons* nach JACOBSON, LIEBIG's Ann. **277**. 210). Darst. Die aus Nitrotetronsäure durch Reduktion mittels NaHg entstehende Amidosäure wird in mit HCl angesäuerter Lsg. bei —5° vorsichtig mit $NaNO_2$ diazotiert und die Diazoverb. nach Entfernung überschüssiger salpetriger S. mit Chlf. ausgeschüttelt. Vierseitige, weiße Tafeln (aus Chlf. + Lg.) oder Prismen (aus h. Bzl.), die an der Luft matt werden, F. 93°, ll. in Chlf., sd. Bzl. und W., zwl. in A., Ä. Die neutral reagierende wss. Lsg. giebt keine $FeCl_3$-Rk. Sehr beständig gegen Jod, salzs. NH_2OH, SO_2 oder Oxydationsmittel; Zinn u. HCl spalten in NH_3 und Amidotetronsäure. Geht in alkal. Lsg. u. allem Anscheine nach auch in Lgg. von Salzen mit schwachen SS. unter Aufspaltung des N-haltigen Ringes in Verbb. mit ausgesprochenem Verhalten der Diazokörper über, die sich aber durch verd. SS. nicht in das Anhydrid zurückverwandeln lassen. Beim Kochen mit überschüssigem Barytw. wird quantitativ N abgespalten unter B. von Glykolsäure. Nach Zusatz (bei 0°) nur eines Äquivalents Baryt in wss. Lsg. verursacht verd. H_2SO_4 Stickstoffentw., und die vom Baryt befreite Lsg. liefert beim Eindunsten im Vakuum *Glykoglykolsäure*, $CH_2OH·CO·O·CH_2·COOH$, farblose Prismen oder sechsseitige Tafeln (aus Ä.), F. 99—100°, ll. in W. und A., wl. in Ä., Chlf., Bzl., die durch h. W. in 2 Mol. Glykolsäure gespalten wird. — *Diazotetronsulfonsaures Natrium* (VIII.), $C_4H_2O_6N_2SNa_2 + 3H_2O$. B. aus molekularen Mengen Diazoanhydrid und Na_2SO_3 in h. konz. wss. Lsg. Hellgelbe, wasserfrei dottergelbe, verfilzte Nädelchen (aus h. W.), die sich schon bei 110° teilweise zers. Die wss. Lsg. reagiert neutral und giebt auf Zusatz von KCl u. etwas HCl das in glänzenden gelben Nadeln oder Blättchen krystallisierende Kaliumsalz $C_4H_2O_6N_2·SO_3K$.

Wird das fein zerriebene Na-Salz in das doppelte Gewicht konz. HCl eingetragen, so hat sich bei 2—3-stünd. Stehen bei Zimmertemperatur folgende Rk. vollzogen:

$$C_4H_2N_2SO_6Na_2 + 2HCl + H_2O = C_4H_4N_2O_5 + H_2SO_4 + 2NaCl;$$

das gebildete *Dihydrodiazotetronsäureanhydrid* (IX.) scheidet sich auf Zusatz von Eiswasser ab. Schwach gelbliche Blättchen (aus h. W. oder A.), die sich bei 180° bräunen und bei 190° zers.; swl. in k. W. und Chlf., zwl. in Ä. und A., ll. in konz. HCl. Die mit $FeCl_3$ versetzte (keine Rk.) wss. Lsg. färbt sich auf Zugabe einer Spur eines Carbonates vorübergehend intensiv blauviolett. Wird selbst durch sehr gelinde Oxydationsmittel, z. B. beim Kochen der alkoh. Lsg. mit Tierkohle, in das Anhydrid der Diazotetronsäure verwandelt. — *Oxim des Dihydrodiazotetronsäureanhydrids* (X. oder XI.). B. aus dem Dihydrodiazoanhydrid und salzs. NH_2OH in schwach salzs. wss. Lsg. beim Erhitzen im Wasserbade. Schwach gelbliche, haarfeine Nädelchen (aus sd. W.), die sich bei 220° bräunen und gegen 250° zers., fast unl. in Chlf. und Bzl., swl. in Ä., A., W. und Eg. Hg-Salze und besonders Hg-Acetat in essigsaurer Lsg. wandeln das Oxim unter N-Entwicklung in *β-Oximidobutyrolakton*, CO·CH_2·C(:NOH)·CH_2·O, um, farblose, vierseitige Blättchen oder dicke Tafeln (aus h. A.), die sich bei raschem Erhitzen bei 146° unter Bräunung zers. und beim Behandeln mit $NaNO_2$ u. HCl das bei 177° schm. *Dioximidobutyrolakton* (LIEBIG's Ann. **291**. 247; C. **96**. II. 1263) liefern.

II. **Phenylhydrazon des Diketobutyrolaktons** von **L. Wolff** u. **A. Lütt-**

ringhaus. *Phenylhydrazon des Diketobutyrolaktons* (XIV.). B. aus wss. Tetronsäure- und Diazobenzollsg. bei Ggw. von K_2CO_3. Goldgelbe Nädelchen oder Blättchen (aus h. Chlf. oder sd. Eg.), F. (rasch erhitzt) 210° (Gasentw.), fast unl. in W., wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; reduziert FEHLING'sche Lsg. und giebt BÜLOW's Rk. mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4. Giebt beim Lösen in NaOH, Ammoniak oder Sodalsg. die gelben Salze der unbeständigen einbasischen *Benzolazotetronsäure* (XVII.), deren Isolierung aus den Salzen aber nicht gelingt; statt ihrer fällt stets das unveränderte Phenylhydrazon aus. Silbersalz, $C_{10}H_7N_2O_3(OAg)$. Ziegelgelbe Nädelchen (aus h. W.). — Das Phenylhydrazon giebt ein in ziegelroten Prismen (aus Chlf. + Lg.) krystallisierendes *Benzoylderivat*, F. 142°, und beim Erwärmen mit überschüssigem NaOH geht es in das Salz einer neuen, noch näher zu untersuchenden S., F. 154°, über. — *Osazon des Diketobutyrolaktons*, $C_4H_2O_3(N\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$. B. aus gleichen Teilen Phenylhydrazon und Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg.; orangerote Nadeln oder rubinrote Täfelchen oder Nadeln (aus sd. Eg.), die sich gegenseitig ineinander überführen lassen, F. 242° (Zers.; die orangegelben Nadeln werden bei 180° rot); beim Lösen in h. NaOH entsteht eine neue Verb., F. 150°. — *Phenylhydrazoxim des Diketobutyrolaktons*, $C_4H_2O_3(NOH)N\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. aus 1 Mol. Phenylhydrazon und 2 Mol. salzsaurem NH_2OH in essigsaurer Lsg. Gelbgrüne Nädelchen, mkr. schief abgeschnittene Prismen (aus sd. A.), F. 236° (Zers.). Wird beim Erwärmen mit Sodalsg. in die zugehörige p-Hydroxysäure, $HOOC\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C(:NOH)\cdot CH_2OH$, aufgespalten, glänzende gelbe Nadeln (aus verd. A.), die sich bei 147—148° zers. und beim Kochen mit verd. alkoh. HCl das Lakton zurückbilden, beim Kochen mit 30%ig. Essigsäure dagegen das in Sodalsg. l. *Phenylhydrazon des Oxymethylketoisoxazolons* (XVIII.), goldgelbe glänzende, breite Nadeln (aus sd. A.), F. 165° (Zers.), liefern. Ähnlich verhält sich auch das *Phenylhydrazon des Phenylketoisoxazolons* (XIX.) F. 66° (CLAISEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 142).

III. Verhalten der α-Methyltetronsäure gegen Diazobenzolchlorid von **L. Wolff** und **W. Herold**. *α-Methyltetronsäure* liefert mit Diazobenzolchlorid bei Ggw. von Soda oder Na-Acetat eine rote, halbkrystallinische M., die sich nach kurzer Zeit in eine gelbe, gut krystallisierte Verb., das *Phenylhydrazon der Brenztraubenglykolsäure*, $HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)CH_3 + 2H_2O$, verwandelt; hellgelbe Nadeln (aus h. W.), F. (wasserfrei) 163—164°, ll. in A., wl. in Ä., Chlf., Bzl., W. Beim Kochen mit W. erfolgt Spaltung in Glykolsäure und Brenztraubensäurephenylhydrazon, F. 186°.

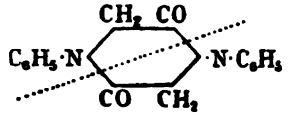
IV. Jodtetronsäure und Sulfotetronsäure von **L. Wolff** und **K. Fertig**. Zur Darst. von *Jodtetronsäure* wird die bei der Einw. von Jod auf Tetronsäure in wss. Lsg. entstehende HJ am besten durch Jodsäure unschädlich gemacht. Weiße, am Lichte sich färbende Nädelchen (aus h. W.) F. (rasch erhitzt) 178—180° (Gasentw., Schwärzung), wl. in Ä., Chlf., CS_2, leichter l. in A. und W. Jod- (und auch Brom-)tetronsäure setzt aus angesäuerter KJ-Lsg. Jod in Freiheit und wird dabei selbst zu Tetronsäure; mit $NaNO_2$-Lsg. giebt sie unter Violettfärbung das Salz der Oximidotetronsäure. — Silbersalz, $Ag\cdot C_4H_2O_3J$. Weiße, lichtempfindliche Nädelchen, die bei anhaltendem Kochen mit W. unter B. von AgJ zers. werden. — *(α)-Dichlortetronsäure*. B. beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Jodtetronsäure in Chlf. Nädelchen (aus Lg.), F. 55—57°, ll. in A., Ä., Chlf., wl. in k. Lg.; liefert beim Behandeln mit NH_3 Dichloracetamid, F. 97—98°. — *(α)-Chlorbromtetronsäure*. B. durch Einw. von Chlor auf Bromtetronsäure in Chlf.; farblose Nädelchen (aus Ä. + Lg.), F. 73—74°. Geht beim Aufbewahren wahrscheinlich in ein halogensubstituiertes Methylketol, atlasglänzende Blättchen (aus A.), die sich bei 124° zers., über. Durch Einw. von NH_3 entsteht Chlorbromacetamid, F. 125—126°.

Tetronsulfonsäure, $C_4H_2O_3\cdot SO_3H$. B. aus Tetronsäure und rauchender H_2SO_4 bei gelinder Wärme. Strahlig-krystallinische, hygroskopische M. oder flache Nadeln

(aus A. + Ä.), F. gegen 83°. Die wss. Lsg. giebt tiefrote $FeCl_3$-Rk. — Bleisalz, $(C_6H_2O_2 \cdot SO_3)Pb + 2H_2O$. Farblose Nadeln (aus h. W.). — Bariumsalz, $(C_6H_2O_2 \cdot SO_3)Ba + 4H_2O$. Feine Nadeln, sll. in k. W. (LIEBIG's Ann. **312**. 119—70. 8/8. [8/5.] Jena. Chem. Lab. d. Univ.) HELLE.

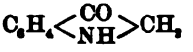
M. Kuhara u. **M. Chikashigé**, *Bildung von Indigo aus Diphenyldiketopiperazin. Diphenyldiketopiperazin.* Darst. Aus Monochloracetanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ (s. MEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 1152) mit der molekularen Menge Kaliumhydroxyd in sd. A. Krystalle aus A. F. 263° (vgl. ABENIUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1665). Liefert beim Verschmelzen mit fein gepulvertem Kali eine gelbbraune M., die beim Lösen in W. und Durchleiten von Luft reichlich Indigo abscheidet. Vff. erklären die Rk. so, daſs sich aus Diphenyldiketopiperazin (I.) zuerst durch Spaltung Phenylglykokollkalium (II.) bildet, das sich dann analog der HEUMANN'schen Synthese zu Pseudoindoxyl (III.) kondensiert. Sehr wahrscheinlich bildet sich

I.



II.

III.



bei der Indigosynthese von FLIMM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 57; C. **90**. I. 393) aus dem *Bromacetanilid* ebenfalls zuerst Diphenyldiketopiperazin, das dann wie oben weiter gespalten wird. Diese Annahme erklärt die B. des Indoxylringes besser als der bis dahin angenommene Platzwechsel von CH_2 und CO. (Amer. Chem. J. **24**. 167—70. August. [24/3.] Kyoto. Japan. Chem. Univ.-Lab.) RASSOW.

Ernst Schmidt, *Über einige Ketonbasen.* (Vergl. Arch. der Pharm. **236**. 334. 580. 635; **237**. 222; C. **98**. II. 629; **99**. I. 116. 117. 1284.)

H. Hartong van Ark, *Über die Einwirkung von Bromacetophenon auf Pyridin.* Das Einwirkungsprod. des Bromacetophenons auf Pyridin ist bereits von BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 3338; C. **88**. 181) dargestellt. Vf. hat das Studium dieser Verb., des *Pyridinphenacylbromids* oder *Pyridinacetophenonbromids*, $C_5H_5NBr \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 + H_2O$, wieder aufgenommen. BAMBERGER erhielt es aus Ä.-A. in wasserfreien, lichtbrechenden, starkglänzenden, feinen Prismen. Nach Vf. ist die Verb. in W. u. verd. A. ll., wl. in starkem A., fast unl. in Ä.; F. der bei 100° getrockneten Verb. 198°. — *Pyridinacetophenonchlorid* wird aus obiger Verb. und AgCl erhalten. Aus A. farblose Krystalle, F. (nach dem Trocknen bei 100°) 196—198°, krystallisieren mit 1 Mol. H_2O. Das *Pt-Doppelsalz* schm. bei 229—231°, das *Golddoppelsalz* bei 174°, das *Quecksilbersalz* ($C_{13}H_{12}NOCl, HgCl_2$) bei 189° C. — Bei der Destillation in 5%iger Sodalösung erleidet das Pyridinacetophenonbromid im wesentlichen eine Spaltung in Benzoesäure u. Methylpyridinbromid; im Destillat befand sich eine geringe Menge einer pyridinartig riechenden Substanz, die mit Goldchlorid ein bei 230° noch nicht schmelzendes Doppelsalz lieferte. Das Pyridinacetophenonbromid zeigt mithin eine geringere Beständigkeit als das Trimethylacetophenylammoniumbromid (Arch. der Pharm. **237**. 224; C. **99**. I. 1284). Bei der *Reduktion des Pyridinacetophenonbromids* durch H in statu nasc. findet, entsprechend dem Verh. des Trimethylacetophenylammoniumbromids (l. c.) zunächst eine Zers. in seine Komponenten, Pyridin und Acetophenonbromid, statt, von denen letzteres dann anscheinend eine Reduktion zu Acetophenon erleidet. — *Oxim des Pyridinacetophenonchlorids*, $C_5H_5NCl \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_6H_5$, F. 210°, in W. ll., wl. in A., unl. in Ä., die wss. Lsg. reduziert FEHLING'sche Lsg. Das *Pt-Doppelsalz* schm. bei 196—198° und zers.

sich mit sd. W. unter Abspaltung von $NH_2(OH)$ u. des Pt-Salzes des Pyridinacetophenonchlorids; das *Au-Salz* schm. bei 136° und liefs sich unzers. nicht umkrystallisieren. — *Acetylchlorid* wirkt auf das Oxim nur unter Druck ein, wobei sich $NH_2(OH)$ u. Pyridinacetophenon zurückbildete, mit *Essigsäureanhydrid* erlitt das Oxim weder eine Acetylierung, noch Umlagerung. *Benzoylchlorid* führt beim 5-stündigen Erhitzen mit dem Oxim eine Abspaltung der Oximgruppe unter Rückbildung von Pyridinacetophenonchlorid herbei. Die gleiche Zers. findet beim Erhitzen des Oxims mit rauchender HCl bei 150° statt. Kons. H_2SO_4 verwandelt das Oximchlorid in eine Verb., der nach der Elementaranalyse die Zus. $2C_{13}H_{12}N_2SO_4 + 3H_2O$ zukommt; es scheint eine Sulfosäure oder deren Anhydrid vorzuliegen, das durch molekulare Umlagerung des a priori gebildeten Oximsulfats entstanden sein mufs. Die Verb. liefert kein Pt-Doppelsalz; wahrscheinlich ist das Schwefelatom an das N-Atom des Pyridins gebunden. Als weiteres Spaltungsprod. hierbei liefs sich Pyridinacetophenonsulfat nachweisen. — Bei der *Einwirkung von* PCl_5 *auf das Oximchlorid* resultierte eine braune zähflüssige M., aus der sich ein *Golddoppelsalz*, $C_{13}H_{12}N_2OCl \cdot AuCl_3$, F. 180°, orangegelbe Nadeln oder Blättchen, u. ein *Platindoppelsalz*, $(C_{13}H_{12}N_2OCl)_2 \cdot PtCl_4$, F. 210—213°, herstellen liefsen. Sie besitzen somit gleiche Zus., wie die Doppelsalze des Oxims, unterscheiden sich jedoch durch das Äufsere, F. und Beständigkeit beim Umkrystallisieren. Es mufs deshalb bei der Einw. von PCl_5 auf das Oxim eine Umlagerung, in der von BECKMANN angegebenen Richtung:

$$C_5H_5NCl \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot OH)C_6H_5 = C_5H_5NCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$$

eingetreten sein. Obwohl aus dem Umlagerungsprod. weder durch HCl, noch durch H in statu nasc. Acetanilid nachgewiesen werden konnte, so weist doch die dabei konstatierte B. von Anilin darauf hin, dafs unter dem Einflusse des PCl_5 die Oximgruppe $>C{=}N \cdot OH$ in die Gruppe $-CO-NH$ umgewandelt sein mufs. (Nach E. SCHMIDT ist der Beweis für diese Umsetzung inzwischen von SCHEDA [Diss. Marburg 1899] indirekt geführt worden. Das Einwirkungsprod. des Brom-, bezw. Chloracetanilids ist nämlich identisch mit dem Umlagerungsprod. des Oxims, das Gleiche ist der Fall bei dem Prod. aus Chloracetanilid auf Trimtehylamin und dem Umlagerungsprod. des Oxims des Trimethylaminacetophenonchlorids [RUMPEL, Arch. der Pharm. **237**. 233; C. **99**. I. 1284].)

Die Versa., das Oximchlorid durch Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lsg. in eine Aminbase zu verwandeln, führten nicht zu dem gewünschten Resultate. (Arch. der Pharm. **238**. 321—30. 25/7. Harburg. Pharmaz. Inst.)

H. Hartong van Ark, *Über die Einwirkung von Bromacetophenon auf Piperidin.* Die Einw. von Chloraceton auf Piperidin, die B. von Piperidoaceton, ist von KNUTTEL (Arch. der Pharm. **236**. 580; C. **99**. I. 116) und von STOERMER und BURCKERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2541; C. **98**. II. 1138) untersucht worden. Nach KNUTTEL ist der Verlauf der Rk. je nach den Bedingungen ein verschiedener. Vf. hat daher die gleichen Rkk. beim Bromacetophenon studiert. In äther. Lsg. wirkt Bromacetophenon auf Piperidin unter B. des *Hydrobromids des Piperidoacetophenons*, $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot HBr$, ein; nadelförmige Krystalle, F. 220°, ll. in W. und A.; daneben konnte die Entstehung von Piperidodiacetophenonbromid (siehe unten) festgestellt werden. Weniger glatt verläuft die B. des erstgenannten Körpers unter den von KNUTTEL für die Darst. des Piperidoacetonchlorids gewählten Bedingungen (Erhitzen des Bromacetophenons in Bzl. mit Piperidin am Rückflufskühler). Das *Piperidoacetophenonplatinchlorid* schm. bei 204—205°, das *Goldchloridsalz* bei 153—154°.

Das Piperidoacetophenon trägt den Charakter einer tertiären Base, die sich aus dem Hydrobromid als ölige M. abscheiden läfst, und mit CH_3J das *Piperidoacetophenonmethyljodid*, $C_5H_{10}N \cdot (CH_3J) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, liefert, farblose, nadelförmige

Krystalle, F. 185°, ll. in A. u. h. W., wl. in k. W. Die Methylchloridverb. giebt ein *Au-Salz*, $C_{14}H_{20}NOCl \cdot AuCl_3$, F. 129—130°, ein *Chlorplatinat*, F. 222°, u. das Bromid mit feuchtem Ag_2O das *Piperidoacetophenonmethylhydroxyd*, ein stark alkal. reagierender Sirup, auf den CH_3J bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei 100° unter Zurückbildung des Piperidoacetophenonmethyljodids einwirkt. Bei der trockenen Dest. zeigte das Piperidoacetophenonmethylhydroxyd ein abweichendes Verhalten vom Methylpiperidinmethylhydroxyd, indem es in Piperidin u. Methylpiperidin abspaltete.

Das *Piperidodiacetophenonbromid*, $C_5H_{10}NBr \cdot (CH_2COC_6H_5)_2 + H_2O$, findet sich in der bei der Einw. von Piperidin auf Bromacetophenon in äther. Lsg. entstandenen, grünlich gefärbten Mutterlauge vor, bildet, aus h. A. umkrystallisiert, seidenglänzende Nadeln, in kaltem W. wl., ll. in h. W., F. (nach dem Trocknen bei 100°) 164° C. Das Pt-Salz des Chlorids ist amorph, F. 205°. — Die Einw. des Bromacetophenons auf Piperidin verläuft daher in zwei verschiedenen Richtungen:

I. $C_5H_{10} \cdot NH + CH_2Br \cdot CO \cdot C_6H_5 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot HBr$ und
II. $C_5H_{10}NH + 2CH_2Br \cdot CO \cdot C_6H_5 = C_5H_{10}NBr \cdot (CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2 + HBr$.

Die Hauptrk. vollzieht sich im Sinne der Gleichung I.; die nach II. abgespaltene HBr führt nebenher noch einen Teil des Piperidins ins Hydrobromid über. (Arch. der Pharm. **238**. 330—34. 25/7. Marburg. Pharm. Inst.) PROSKAUER.

Henry L. Wheeler und **Bayard Barnes**, *Über molekulare Umlagerungen von Thiocarbaminsäureestern*. Vff. haben gezeigt (Amer. Chem. J. **22**. 141; C. **99**. II. 618), daſs Thioncarbaminsäureester, H_2NCSOR, in ihre Isomeren, H_2NSOCR überführt werden können. Jetzt werden diese Verss. auf *monosubstituierte Xanthogenamide* ausgedehnt, sowie auf *Phenylthiocarbaxinsäureester*. Folgende Verbb. werden erhalten: *Phenylthioncarbaxinsäureäthylester*, $C_6H_5NH \cdot NHCSOC_2H_5$, aus Xanthogensäureester und Phenylhydrazin, F. 72—74°; l. in Lg., A. oder Alkalien, unl. in S. — *Phenylthiolcarbaxinsäuremethylester*, $C_6H_5NH \cdot NHCOSCH_3$. Aus dem Thionäthylester bei Lsg. in CH_3J. Farblose Nadeln, F. 152°. — *Phenylthiolcarbaxinsäureäthylester*, $C_9H_{12}N_2OS$. Aus dem Thioncarbazinsäureester bei Einw. von C_2H_5J. Nadeln, unl. in Alkalien, F. 112°. — *Phenylthiolcarbaxinsäurebenzylester*, $C_6H_5NH \cdot NHCOSCH_2C_6H_5$. Aus dem Thiolester und Benzoylchlorid. Nadeln oder Spieſse, F. 170°. — *Äthoxyphenylthiobiazolon*, $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N & \text{———} & N \\ | & & \| \\ OC & \text{—} S \text{—} & C \text{—} OC_2H_5 \end{matrix}$. Durch Einwirkung von Phosgen auf den Thioncarbazinester. Farblose Prismen, F. 38°. — *Phenylthioncarbaxinsäuremethylester*, $C_6H_5NH \cdot NHCSOCH_3$. Gelbe Prismen, F. 113°. Sein Hydrazon zersetzt sich leicht.

α-Benzoylphenylthioncarbaxinsäureäthylester, $C_6H_5N{<}\begin{matrix} NHCSOC_2H_5 \\ COC_6H_5 \end{matrix}$. Farblose Pyramiden, F. 173°; l. in Alkalien. — *Phenylhydrazon des Diäthylthiocarbonsäureesters*. Zähes, gelbrotes Öl, sd. bei 190—191° unter 14 mm Druck; l. in Alkalien. — *Thioncarbanilsäuremethylester*, $C_6H_5NHCSOCH_3$. (Darst. und Eigenschaften s. ORNDORFF und RICHMOND, Amer. Chem. J. **22**. 462; C. **1900**. I. 289.) Liefert mit Quecksilberoxyd Carbanilid. — *Thioncarbanilsäureisobutylester* bildet (abweichend von den Angaben ORNDORFF's, l. c.) lange, farblose Prismen, F. 77—78°. — *Carbaminthioglykolsäure*, $H_2NCOSCH_2COOH$, aus thioncarbaminsaurem Äthyl u. Monochloressigsäure, F. 135—136°. — *α-μ-Diketotetrahydrothiazol*, aus thioncarbaminsaurem Isoamyl und Monochloressigsäure. Sechsseitige Prismen, F. 123—125°. — *Silber-α-μ-diketotetrahydrothiazol*. Gelbes Pulver, bräunt sich im Sonnenlicht. — *N-Methyl-α-μ-diketotetrahydrothiazol*, $\begin{matrix} C \text{—} CO \\ | \\ CH_2CO \end{matrix}{>}N \cdot CH_3$. Aus obigem Silbersalz bei Einw. von CH_3J. Vf. korrigiert Angaben von ARAPIDES (LIEBIG's Ann. **249**. 28; C. **89**. I.

69). — *n-Phenyl-α-μ-diketotetrahydrothiazol (Phenylensenfölglykolid)*, darstellbar aus Thioncarbanilsäureester u. Monochloressigsäure. — *n-Phenyl-α-μ-diketo-β-methyltetrahydrothiazol*, $\begin{matrix} S-CO \\ | \\ H_3C-CHCO \end{matrix}\!\!>NC_6H_5$. Dargestellt (von **G. K. Dustin**) aus Brompropionsäureester und Thioncarbanilsäureester. Farblose Nadeln, F. 103°.

Die übrigen im Folgenden beschriebenen Verbb. haben Mitarbeiter der Vff. dargestellt, nämlich **Leeds Mitchell** (Absatz I.); **Guy K. Dustin** (II.); **Harry Le B. Gray** (III.); **Henry A. North** (IV.); **W. H. Buell** (V.).

I. *Methylsulfocyanacetat*, $NCSCH_2CO_2CH_3$, aus Methylchloracetat und Kaliumsulfocyanid; sd. bei 120—122° unter 16 mm Druck. Analog erhält Vf. das Äthyl- und Isoamylacetat. *α-μ-Diketotetrahydrothiazol (Senfölessigsäure)*, $\begin{matrix} CH_2CO \\ | \\ S-CO \end{matrix}\!\!>NH$. Aus obigem Acetat und Salzsäure, F. 125—126°. Dieselbe Verb. erhielten Vff. aus Isoamylthioncarbamat und Monochloressigsäure.

II. *Methyl-α-sulfocyanpropionat*, $CH_3CHSCNCO_2CH_3$. Farbloses Öl, scharf, nicht unangenehm riechend, sd. bei 104—106° unter 15 mm Druck. — *Äthyl-α-sulfocyanpropionat*, sd. bei 104—108° (16 mm Druck). — *N-Isobutyl-α-sulfocyanpropionat* sd. bei 130—131° (15 mm Druck). — *N-Isoamyl-α-sulfocyanpropionat* sd. bei 141,5° (15 mm Druck). — *β-Methyl-α-μ-diketotetrahydrothiazol*, $\begin{matrix} CH_3CHCO \\ | \\ S-CO \end{matrix}\!\!>NH$, siedet bei 165—168°.

III. *Methyl-α-sulfocyanisobutyrat* sd. bei 101—102° (17 mm Druck) penetrant riechendes Öl. *Die entsprechenden Äthyl-, Isobutyl-, Isoamylisobutyrate* sieden bezüglich bei 111—115° (22 mm Druck), 132—133° (21 mm Druck), 135,5—136° (16 mm Druck) u. besitzen gleich strengen Geruch. — *β-Dimethyl-α-μ-diketotetrahydrothiazol*, $(CH_3)_2\cdot\begin{matrix} C-CO \\ | \\ S-CO \end{matrix}\!\!>NH$. Aus obigem Methylbutyrat und HCl. Lange, farblose Prismen. F. 79—80°.

IV. *Methyl-α-sulfocyanbutyrat*. Farbloses Öl, sd. bei 125° (23 mm Druck). Die entsprechenden Äthyl- und Isoamylbutyrate sieden bei 134—136° (28 mm Druck) u. 158—160° (23 mm Druck). — *β-Äthyl-α-μ-diketotetrahydrothiazol*. Aus Bzl. in sechsseitigen Prismen, deren F. 63—65°.

V. *Methyl-α-sulfocyanisovalerianat* sd. bei 119—121,5° (23 mm Druck). *Die analogen Äthyl-, Isobutyl-, Isoamylvalerianate* sieden bezüglich bei 126—128° (19 mm); 145—147° (19 mm); 151—152° (14 mm Druck). Die Formeln aller in dieser Arbeit angegebenen Verbb. werden durch Stickstoffbestimmungen kontrolliert. (Amer. Chem. J. **24**. 60—82. New-Haven. Conn. U. S. A.) SOMMERFELDT.

O. Cohnheim und **H. Krieger**, *Das Verhalten der Eiweifskörper zu Alkaloidreagenzien, zugleich eine Bestimmung der gebundenen Salzsäure.* Das Verhalten der Eiweifskörper als neutrale Körper unter Bindung von S. Salze zu bilden und durch Phosphorwolframsäure nicht in neutraler Lsg., sondern nur bei Ggw. von S. gefällt zu werden, deuten darauf hin, dafs die Eiweifskörper die Konstitution von Pseudobasen im Sinne von HANTZSCH besitzen. — Wenn salzsaures Eiweifs mit phosphorwolframsaurem Natrium gefällt wird, entsteht phosphorwolframsaures Eiweifs u. Chlornatrium. Die durch das salzsaure Eiweifs ursprünglich bedingte saure Rk. geht in die neutrale über. Hierauf gründen Vff. eine für klinische Zwecke genügend schnelle u. genaue Methode der Bestimmung der an Albumosen gebundenen Salzsäure im Magensaft, indem sie zur Fällung der Albumosen Calciumwolframat benutzen. (Z. Biolog. **40**. 95—116. Heidelberg. Physiol. Inst. und med. Klinik d. Univ.) SIEGFRIED.

Physiologische Chemie.

A. Tschirch u. H. Kritzler, *Mikrochemische Untersuchungen über die Aleuronkörner.* Die mikrochemische Unters. der Samen, so wertvoll ihre Resultate auch sind, kann uns eine definitive Auskunft über die chemischen Bestandteile der Aleuronkörner, d. h. der geformten Eiweifskörper der Samen, nicht geben, da aufser in den Aleuronkörnern Proteïnstoffe auch im Grundplasma der Zelle im Zellkern etc. vorkommen, die beim Extrahieren der Samen mit aufgelöst werden. Über die chemische Natur der Aleuronkörner kann daher nur diejenige mikrochemische Unters. sicheren Aufschlufs geben, welche gestattet, die einzelnen Bestandteile der Zelle gesondert unter dem Mikroskop der Einw. der Reagenzien zu unterwerfen. In den Lsgg. von Neutralsalzen verschiedener Konzentration besitzen wir ein Mittel, Eiweifskörper verschiedener Natur voneinander zu trennen, resp. sie durch ihre verschiedene Löslichkeit in denselben voneinander zu unterscheiden. Unterss. letzterer Art wurden mit den Samen von Linum usitatissimum, Ricinus comm., Cannabis sativa, Amygdalus comm., Bertholletia excelsa, Foeniculum capillaceum, Myristica surinamensis ausgeführt.

Die Aleuronkörner dieser Samen und, da diese den verschiedensten Familien angehören, wahrscheinlich die Aleuronkörner aller Pflanzensamen bestehen hauptsächlich aus Globulinen, welche in ihren Eigenschaften mit denjenigen der tierischen Eiweifskörper korrespondieren. Die *Krystalloide der Aleuronkörner* stellen eine Mischung von mindestens zwei Globulinen verschiedener Löslichkeit in 1—10%igen Salzlsgg. vor; sie sind unl. in konz. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg., in konz. mit einer Spur Essigsäure angesäuerter NaCl-Lsg., sowie in konz. Lsg. von KH_2PO_4, ferner unl. oder wl. (Bertholletia) in konz. $MgSO_4$-Lsg. Für die Löslichkeit der Krystalloide und der Grundsubstanz ist das Alter der Samen ein mafsgebender Faktor. — Die *Grundsubstanz der Aleuronkörner* enthält neben Globulinen vielleicht kleine Mengen von Albumosen, sie ist unl. in konz. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. und unl. oder wl. in konz. $MgSO_4$-Lsg. — Die *Globoide* enthalten Proteïnsubstanz (Globuline), Ca, Mg und P_2O_5, die mit einem organischen Körper gepaart sind, wahrscheinlich in fester Bindung. Sie lösen sich im Gegensatz zu den Krystalloiden in konz. Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$, konz. angesäuerter Lsg. von NaCl und in konz. Lsg. von KH_2PO_4. Diese Reagenzien sind den bisher bekannten Lösungsmitteln oder Unterscheidungsmitteln zwischen Globoiden und Krystalloiden anzureihen. In konz. $MgSO_4$-Lsg. sind die Globoide manchmal wl., manchmal unl., also als Proteïnverbb. mit Globulincharakter anzusprechen. Verd. oder konz. Lsg. von KH_2PO_4 ist eines der besten Lösungsmittel für Globoide. Diese bleiben trotz hohen Alters der Samen im Gegensatz zu den Krystalloiden und der Grundsubstanz immer l. in 10—20%iger Kochsalzlsg.

Zwischen der Keimungsfähigkeit und der Lösungsfähigkeit der Krystalloide (bei Linum auch der Grundsubstanz) der betreffenden Samen besteht ein enger Zusammenhang. Die Keimungsfähigkeit der Samen ist wahrscheinlich von der Löslichkeit der Krystalloide in verd. Kochsalzlsgg. direkt abhängig. Die in alten Samen gebildeten, in 10%igen NaCl-Lsgg. unl., in 1%igen Na_2CO_3-Lsgg. aber l. Eiweifskörper entsprechen den Albuminaten Weyl's und sind nicht mit der Osborne'schen unl. Modifikation der Globuline identisch, welche auf dem Wege der Darst. der Globuline entstehen u. beim Auflösen der Globuline als unl. Rückstand verbleiben, welche durch Sättigen der NaCl-Auszüge mit $(NH_4)_2SO_4$ aus denselben ausgefällt werden. — Das Öl ist in den Samen nicht in Tröpfchenform, sondern in homogener Mischung mit dem Zellplasma als „Ölplasma" (Tschirch) enthalten; die Aleuronkörner sind ölfrei.

Eine ausführliche Darst. vorstehender Unterss., in der auch die Litteratur eine eingehende kritische Würdigung erfährt, erscheint, von mehreren Tafeln begleitet,

gesondert im Druck. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **10**. 214—22. 31/7. [4/6.] Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

P. Petit u. **G. Labourasse**, *Über die stickstoffhaltigen Substanzen des Malzes.* Die stickstoffhaltigen Stoffe des Malzes erleiden während des Hopfens und Siedens Veränderungen, welche vor allem durch die Ggw. von Mineralstoffen und somit von der Beschaffenheit des verwendeten W. abhängt. Während der Gärung verbraucht die Hefe bei Ggw. von Chlornatrium relativ kleine Mengen des durch Kochen mit Salzsäure als Ammoniak abspaltbaren Stickstoffs, aber beträchtliche Mengen der durch Phosphorwolframsäure und Zinksulfat fällbaren Substanzen. Während des Kochens begünstigt die Ggw. von Chlornatrium die B. dieser Stoffe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 394—96. [6/8.*].) SIEGFRIED.

A. Fernbach und **L. Hubert**, *Über den Einfluſs der Phosphate und einiger anderer anorganischer Salze auf das proteolytische Enzym des Malzes.* Wird zu einem Malzauszug, der auf Phenolphtaleïn sauer, auf Methylorange alkal. reagiert, so viel Phosphorsäure gegeben, daſs der Auszug auf Methylorange noch schwach alkal. reagiert, so wird die proteolytische Wirksamkeit des Auszuges sehr gesteigert. Ein weiterer, selbst sehr geringer Zusatz von Phosphorsäure setzt die proteolytische Wirksamkeit erheblich herab. Die einfach sauren Alkalisalze der Phosphorsäure hemmen die Wirkung des Enzyms, die zweifach sauren fördern sie. Daher erklärt sich auch die verschiedene Wirksamkeit von Enzympräparaten, die aus ihren Lagg. mit A. gefällt sind, denn diese hängt von der Menge u. der Art der mitgefällten anorganischen Salze ab. — Ebenso begünstigt Calciumchlorid die proteolytische Wirkung der Auszüge, wenn einfach saure Phosphate zugegen sind, da in diesem Falle zweifach saure entstehen. Bei Abwesenheit der zweifach sauren Phosphate hemmt hingegen Calciumchlorid die Wirksamkeit des eiweiſsverdauenden Enzyms. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 293—95.) SIEGFRIED.

Oscar Lövinson, *Keimungs- und Wachstumsversuche an Erbsen in Lösungen von fettsauren Salzen.* (Forts. v. S. 344.) Vf. berichtet des weiteren über die nähere Anordnung und die Einzelergebnisse seiner Wachstumsverss. (Forts. folgt.) (Bot. Centr.-Bl. **83**. 65—75. 97—106. 31/7. und 129—38. 3/8. Charlottenburg.) MACH.

Oscar Lövinson, *Keimungs und Wachstumsversuche an Erbsen in Lösungen von fettsauren Salzen.* (Forts. v. S. 344 u. von vorst. Ref.) Nach eingehender Erörterung der Unterschiede, die sich bei der mkr. Unters. der Versuchspflanzen ergaben, und die sich besonders durch Veränderungen des Protoplasmas, des Zellkerns, der Zellwände und der Wurzelausbildung kenntlich machten, giebt Vf. die Resultate einiger Trockensubstanz- und Aschenbestimmungen und erläutert sodann seine Versuchsresultate im Zusammenhang.

Die bei allen drei Lagg. auftretende Schädigung der Wurzel, die sich durch Absterben der Wurzelspitze und Wurzelhaare äuſsert, führt Vf. in erster Linie auf die Wirkung der S. zurück, während die Konzentration der Lagg. erst in zweiter Linie von Einfluſs ist. Je gröſser das Molekül der Fettsäure ist, desto mehr wächst die Schädlichkeit der Lagg., und zugleich vermindert sich auch für diese die Fähigkeit, durch die Zellwände zu diffundieren. (Forts. folgt.) (Bot. Centr.-Bl. **83**. 185—95. 10/8. Charlottenburg.) MACH.

P. Kosaroff, *Wirkung der Kohlensäure auf den Wassertransport in den Pflanzen.* Vf. studierte an Wasserkulturen von Phaseolus vulgaris, sowie an beblätterten und entblätterten Krautsprossen u. Holzzweigen verschiedener Pflanzen die Veränderung der Wasseraufnahme, je nachdem der zu den Verss. benutzte, eigene Wasseraufnahme-

apparat mit W. oder mit durch CO_2 gesättigtem W. gefüllt war, bezw. nachdem die Pflanze bis zum schwachen Welken in stark gesättigtem CO_2-Wasser gelegen hatte. Aus den Unterss. geht hervor, daſs die Kohlensäure in allen Fällen deprimierend auf die Wasseraufnahme u. in Berührung mit lebendigen Zellen einerseits direkt, andererseits durch Sauerstoffentziehung indirekt schädigend wirkte. Das bei längerer CO_2-Zuleitung auftretende Welken der Pflanzen wird durch Verminderung der Wasseraufnahme und -abgabe verursacht. (Bot. Centr.-Bl. **83**. 138—44. 3/8. Sofia. Botan. Institut.) MACH.

E. Hédon, *Über die Agglutination der Blutkörperchen durch chemische Mittel u. die Bedingungen, welche sie begünstigen oder hindern.* Wenn man zu einer dem Blutserum isotonischen Salzlsg., die schwach angesäuert ist, einige Tropfen defibriniertes Blut giebt, so findet keine Agglutination der Körperchen statt, wohl aber, wenn man statt der Salzlsg. eine isotonische Zuckerlsg. nimmt. In Lagg. von Nichtelektrolyten bewirken sehr kleine Mengen S. die Agglutination, in Lagg. von Elektrolyten nicht. Giebt man zu der Lsg. eines Nichtelektrolyten eine kleine Menge eines Elektrolyten, so wird die Fähigkeit zu agglutinieren aufgehoben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 290—92.) SIEGFRIED.

Henri Stassano, *Über die Bedeutung des Kernes für die Bildung des Hämoglobins und den Schutz der Zelle.* In den Kernen der Blutkörperchen der Frösche wird Eisen aufgespeichert, wie sich durch mkr. Nachweis erkennen läſst. Die Eisenfärbungen fallen hingegen bei Winterfröschen, bei denen die Assimilation darniederliegt, nur sehr schwach aus. Aus seinen Beobachtungen an Froschlarven schlieſst Vf., daſs dieses Eisen zur Hämoglobinbildung verwendet wird. Die Kerne schützen die Zelle, indem sie toxische Stoffe aufnehmen und unschädlich machen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 298—301.) SIEGFRIED.

J. Boy-Esens, *Schwankungen im Fettgehalt der Milch und Fettgehaltsbestimmungen einzelner Kühe.* Vf. teilt aus seinen Erfahrungen der letzten beiden Jahre, in welchen eine regelmäſsige Unters. der zur Molkerei eingelieferten Milch durchgeführt worden ist, Beobachtungen an der Milch von Oldenburger Kühen mit. Zwischen Morgen- und Abendmilch zeigten sich sehr oft Schwankungen bis 1%, ebenso hohe zwischen den Tageslieferungen. Dabei lag der Fettgehalt öfters unter 2%. Die Milch einer Kuh hatte vom 30/1. bis 10/2. 1900 nur innerhalb 1,3—2,3% Fett. (Milch-Ztg. **29**. 501—3. 11/8. [22/4.*] Vortrag im Molkerei-Beamten- u. Interessenten-Verein für Oldenburg.) WOY.

H. Lührig, *Über Resorptionsfähigkeit und Verseifungsgeschwindigkeit einiger Nahrungsfette.* Vf. hat die bereits (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **2**. 783; C. **99**. II. 1029) gestreifte Frage, ob die für die Ernährung in Betracht kommenden Fette sich verschieden schnell verseifen lassen, wie eine Angabe in KÖNIG's Handbuch erwarten lieſs, von neuem bearbeitet. Er benutzte die k. Verseifung in PAe. mit alkoh. KOH und fand, daſs bei Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen die Verseifungsgeschwindigkeiten der sechs geprüften Fettarten als gleiche anzusehen sind, und daſs, sofern die Relation zwischen Resorptionsfähigkeit und Verseifungsgeschwindigkeit eines Fettes überhaupt besteht, das Argument der leichteren Verseifbarkeit und mithin Verdaulichkeit der Butter gegenüber den anderen fünf Fettarten hinfällig ist. Geprüft wurden Butter, Margarine, Cottonöl, Sesamöl, Schweineschmalz, Kokosbutter. KREIS und WOLF sind (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **2**. 914; C. **1900**. I. 376) zu einem ähnlichen Ergebnis gekommen. (Chem.-Ztg. **24**. 646—48. 1/8.) WOY.

Jacob Bechhold, *Der Kreislauf der Fette.* Klärbeckenschlamm von Frankfurt a/M. wurde auf seinen Fettgehalt in der Weise geprüft, daſs derselbe, mit

überschüssiger Schwefelsäure versetzt, nach 24 Stunden so lange ausgewaschen wurde, bis keine S. mehr nachweisbar. Der bei 40—50° getrocknete, lufttrocken gewogene Schlamm wurde dann mit PAe. im SOXHLET-App. extrahiert, und der Extrakt bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet u. gewogen. Frischer Klärbeckenschlamm zeigte durchschnittlich einen Gehalt von 16,69% Fett, während ein Monate oder Jahre lang im Freien gelagerter Schlamm nicht mehr als 2,27% enthielt. — Vf. schreibt die Fettzerstörung den sich im Schlamm in sehr grofser Zahl findenden Mikroorganismen zu, die das Fett, anscheinend ohne B. von Zwischenprodd., zu Kohlensäure und W. oxydieren. Vf. nimmt danach einen Kreislauf der Fette an, indem der Teil der Fette, der nicht schon früher im menschlichen Körper oder im häuslichen, resp. gewerblichen Gebrauch verbrannt wurde, durch die Mikroorganismen zu Kohlensäure und W. oxydiert wird, woraus sie entstanden sind. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1899**. 98—99. [19/9.* 1899. München.] Frankfurt a/M.)
ROTH.

Eduardo Filippi und **Francesco Motolese**, *Über die Ausscheidung des Formaldehyds.* Nach eingehender Litteraturübersicht teilen Vff. die von ihnen an Tieren vorgenommenen Verss. mit, betreffend das Verhalten des Formaldehyds im Organismus. Zu seinem Nachweis benutzten Vff. das schon von POLLACCI (Boll. Chim. Farm. **38**. 601; C. **99**. II. 881) empfohlene Reagens — Codeïn + konz. H_2SO_4 — zumal Ameisensäure unter denselben Bedingungen an der Berührungsstelle einen graugrünen Zonenring giebt. Die Verss. zeigten nun übereinstimmend, dafs Formaldehyd als solcher in allen Organen fixiert werden kann, dafs er zum gröfsten Teile durch Darm, Lunge und Nieren ausgeschieden wird und sich in allen Organen als solcher unverändert nachweisen läfst, selbst lange Zeit nach dem Tode u. selbst bei vorgeschrittener Fäulnis. (Annali Farmacoterapia e Chim. **1900**. 195—206. Mai. [20/5.] Florenz. Pharmakolog. Lab. des Istituto di studi superiori.)
ROTH.

Armand Gautier, *Die Menstruation und die Brunst der Tiere. Die Rolle des Arsens im Organismus.* Während das Blut kein Arsen und nur minimale Spuren Jod enthält, findet sich im Menstruationsblute sowohl Arsen als Jod, und zwar wird während der Menstruation etwa eben soviel Arsen ausgeschieden, als die Schilddrüse enthält. Die Ausscheidung des Arsens und Jods erfolgt also nicht nur durch die Haare, sondern auch durch das Menstrualblut. Diese für das Leben wichtigen Stoffe werden während der Schwangerschaft zurückgehalten und der Frucht zugeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 361—67. [6/8.*].)
SIEGFRIED.

P. Bourcet, *Über das normale Jod des Organismus und seine Ausscheidung.* Das Jod findet sich normaler Weise nicht nur in der Schilddrüse, sondern auch im Blute und den meisten Organen des Organismus, aber hier nur in sehr kleinen Mengen gegenüber der in der Schilddrüse enthaltenen Menge. Die Ausscheidung des Jods geschieht ebenso wie die des Arsens in erster Linie durch die Haare, Haut etc., ferner durch das Menstrualblut. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 392—94. [6/8.*].)
SIEGFR.

Cesare Paderi, *Beziehungen zwischen chemischer Konstitution u. physiologischer Wirkung.* I. Mitteilung. *Über die physiologische Wirkung einiger Alkine des Piperidins.* In ausführlicher Weise berichtet Vf. zunächst über die bisherigen Studien und Theorien betreffend den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung, die eine Lsg. dieses wichtigen Problems durchaus noch nicht gebracht haben. Zu seinen eigenen Verss. benutzte Vf. die LADENBURG'schen Alkine, deren Darstellungsweise, Eigenschaften u. Konstitution er ausführlich erörtert. Bei den Verss. mit Fröschen, Kaninchen und Hunden zeigten *Piperylalkin* und *Pipekolylalkin* auf das Zentralnervensystem eine ähnliche paralysierende Wirkung wie das Piperidin. Dagegen übte das *Methylpipekolylalkin* eine heilkräftige Wirkung

aus. Demgemäfs ist die Einführung von Glykol in das Molekül von Piperidin ohne Einfluſs auf sein physiologisches Verhalten, gleichgültig ob der Imidwasserstoff oder ein Kernwasserstoff des Piperidins durch den Glykolrest substituiert wird. Wenn jedoch gleichzeitig ein H des Piperidinkerns durch Glykol und der Imidwasserstoff durch Methyl ersetzt wird, gewinnt die Substanz eine ausgeprägte heilkräftige Wirkung. (Annali Farmacoterapia e Chim. **1900**. 181—94. Mai. Pisa. Parmakolog. Univ.-Inst.)

ROTH.

Zoltán v. Vámossy, *Ist Phenolphtaleïn ein unschädliches Mittel zum Kenntlichmachen von Tresterweinen?* Zur Kontrolle der Tresterweine und Nachweine ist von LIEBERMANN die latente Färbung mit Phenolphtaleïn vorgeschlagen worden, und zwar ein Zusatz von 1 g auf 1 hl Wein. Auf Veranlassung LIEBERMANN's hat Vf. exakte Unterss. über die physiologischen Wirkungen des Phenolphtaleïns angestellt. An Kaninchen zeigten sich weder bei Darreichung groſser Mengen auf einmal (bis 2 g, bei einem Schoſshunde auch bei 5 g) krankhafte Symptome, noch bei anhaltender, bis 60 Tage dauernder Gabe von 0,03—0,2 g täglich.

Bei Verss. an sich selbst und an einem Freunde fand Vf., daſs 1,5, resp. 1,0 g Phenolphtaleïn abführend, aber ohne Kolik wirkt, starke Transsudation hervorruft und reichlich wss. Entleerungen herbeiführt, in denen reichlich Phenolphtaleïn vorhanden war. Schon 0,15—0,20 g Phenolphtaleïn genügen, um 1—2 reichliche wss. Entleerungen zu veranlassen. Bei Genuſs von täglich 0,10 g Phenolphtaleïn durch einen Monat hindurch zeigten sich bei drei Personen keinerlei Unannehmlichkeiten. Vf. schlieſst aus seinen Verss., daſs das Phenolphtaleïn in der oben genannten Verdünnung ohne jede Besorgnis verwendet werden kann, da das in 5—10 l gel. Phenolphtaleïn auf den menschlichen Organismus gänzlich wirkungslos zu nennen ist. Ja selbst wenn gröſsere Dosen genommen werden, so wird deren Wirkung auch nicht schädlich, vielmehr sehr nützlich sein, indem sie die Entleerung des Alkoholgiftes erleichtern. (Chem.-Ztg. **24**. 679—80. 11/8. Pharmakol. Institut d. kgl. ungar. Univ. zu Budapest.)

WOY.

Pharmazeutische Chemie.

H. J. Möller, *Über gefärbte Gläser. I. Die photochemische Untersuchung. Welche gefärbten Gläser schützen am besten die Arzneimittel gegen die chemischen Wirkungen des Lichtes?* Die Untersuchungen führten zu den Schlüssen, daſs schwarzes, rotes, orangefarbenes und dunkelgelblichbraunes Glas in der Regel am besten schützen. Helles (gewöhnliches), bräunlichgelbes Glas, ebenso dunkelgrünes (von reiner, bezw. nicht bläulicher Farbe) und dunkles, bräunlichgrünes Glas üben ebenfalls einen recht guten Schutz gegen das Licht aus, wogegen bläulichgrünes, violettes, milchfarbiges, blaues und farbloses Glas nur wenig oder gar nicht gegen die aktinischen Strahlen des Sonnenlichtes schützen. Als lichtschützende Apothekengläser sollten also die zuerst aufgeführten bevorzugt werden, doch sind schwarze Gläser wegen ihrer völligen Undurchsichtigkeit nicht praktisch. In zweifelhaften Fällen eignet sich für die Unters. der lichtschützenden Kraft die Probe mit einer (schwach schwefelsauren) Jodkaliumlsg. Für die Aufbewahrung von Wein, Bier, Likören u. a. giebt Vf. den dunkelbräunlichgelben und dunkelgelbbraunen Flaschen den Vorzug, während hellbraune, hellgrüne und namentlich bläulichgrüne sich weniger gut eignen werden. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **10**. 171—210. 31/7. [3/6.] Kopenhagen.)

PROSKAUER.

A. H. Woltersdorf und **W. O. Richtmann**, *Die Inversion von Rohrzucker in verschiedenen pharmazeutischen Präparaten.* Vff. stellten fest, in welcher Menge bei den verschiedenen Temperaturen und Bereitungsweisen pharmazeutischer Präparate (Sirupe des Arzneibuches der Vereinigten Staaten) eine Invertierung des Zuckers

stattfinden kann. Einfacher Zuckersirup mit 64,54% Rohrzucker, h. bereitet, zeigte innerhalb 6 Monaten nur einen geringen Gehalt von Invertzucker; am geringsten war er beim Aufbewahren bei 6,3—14,1°, am höchsten bei 33,4—39,0°. Ebenso verhielt sich k. hergestellter Sirup. — Orangensirup änderte sich unter den verschiedenen Bedingungen fast garnicht. — Starke Invertierung, namentlich bei Zimmertemperatur, zeigte Ferrojodidsirup, ferner ein 1% HJ enthaltender Sirup, weniger stark war sie bei einem Sirup, der 4,5% Calciumhypophosphit, 1,5% Kaliumhypophosphit, 1,5% Natriumhypophosphit und 0,2% freie Hypophosphorsäure enthielt, sehr wenig bei einem gleichen Präparat, das noch 1% Ferrolaktat und Kaliumcitrat enthielt. Eine schnelle Inversion trat auf bei einem 2% l. Eisenphosphat, 3% Chininsulfat, 0,02% Strychninsulfat und 4,8% freie Phosphorsäure enthaltenden Sirup; die Rohrzuckerabnahme in einem sog. Mandelsirup führten Vff. teilweise auf Invertierung, teilweise auf Fermentation zurück. Ingwersirup zeigte eine ca. 50% betragende Abnahme an Saccharose, am besten hielt sich hier die bei 6—14° aufbewahrte Probe. Meerzwiebelsirup, bei 33—39° aufbewahrt, nahm an Zuckergehalt sehr schnell ab, besser hielt er sich bei Zimmertemperatur und niedrigeren Temperaturen; Syrupus Ipecacuanhae (1% des Fluidextrakts, 1% Essigsäure und 10% Glycerin enthaltend) erwies sich bei Zimmerwärme und niedriger Temperatur haltbar, dagegen invertierte schnell Calciumlaktophosphatsirup mit 6% Milchsäure und 3,6% Phosphorsäure; ebenso verhielt sich ein Sirup mit 1% Citronensäure, in dem sich bei Zimmertemperatur eine sehr schnelle und selbst bei niedriger Temperatur eine stärkere Invertierung vollzog. (Pharm. Arch. **3**. 81—94. Mai. Univ. von Wisconsin.) PROSKAUER.

C. Hartwich und **R. Dünnenberger**, *Über eine als Jaborandi in den Handel gekommene Alcornocorinde und über Alcornocorinden im allgemeinen.* Eine als „Jaborandirinde" in den Handel gebrachte Droge erwies sich als frei von Alkaloiden und enthielt durchschnittlich 16% Gerbstoffgehalt; sie wurde mit Alcornocorinde identifiziert. Der Gerbstoff gehört unter die Protokatechutannoide und liefert als solcher bei der trocknen Dest. Brenzkatechin, beim Schmelzen mit KOH Protokatechusäure, während er von Fe_2Cl_6 mit schmutziggrüner Farbe gefällt wird. Er scheint glucosidischen Charakter zu besitzen und nimmt auf Zusatz von konz. H_2SO_4 eine intensive Rotfärbung an.

Vff. untersuchten eine Anzahl von verschiedener Seite erhaltenen Alcornocorinden botanisch und chemisch. Aus der echten Alcornocorinde gelang es, das *Alcornin* von BILTZ und FRENZEL (F. 205°, spez. Drehung +33,83°) zu isolieren, das seinen Eigenschaften nach als ein phytosterinartiger, aromatischer A., wie solche bis jetzt hauptsächlich aus Leguminosensamen erhalten worden sind, aufgefaßt werden muß. Mit Chlf. und Schwefelsäure wird der Körper blaßrot, während das Chlf. allmählich blaßgelb, dann karminrot, zuletzt violett wurde; die SALKOWSKI'sche Rk. (Abdunsten der obigen Chlf.-Lsg.) gab einen violettblauen Rückstand; mit dem LIEBERMANN'schen Reagens entstand eine intensive Rotfärbung und nachher grüne Fluoreszenz. Der Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung nach besitzt das Alcornin die Zus. $C_{29}H_{24}O$, eine Formel, die sich noch durch die Analyse seines Acetesters bestätigen ließ. Der phytosterinartige A. ist mithin ein Repräsentant der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-11}OH$ und schließt sich dem Lupeol an. Vff. schlagen daher vor, ihn *Alcornol* zu nennen. — Aus Cort. Bowdichiae majoris war Alcornol nicht erhältlich, sondern ein phenolartiger Körper; Cort. Sebipirae lieferte eine die Alkaloidrkk. gebende Verb., ebenso Cort. Sicupirae. (Arch. der Pharm. **238**. 341—52. 25/7. [29/5.] Zürich. Pharmazeut. Abtlg. Eidgen. Polytechn.) PROSKAUER.

Julius Altschul, *Tanocol und einige neuere Tanninpräparate.* Vf. bespricht die Entwickelung in der Herstellung der magensaftunl. Tanninpräparate und behandelt

eingehend das Tanocol, einen Nd. von Leim und Gerbsäure, mit 8,75—9% N, 53—54,5% Gelatine und 45,5—47% Tannin, ein gelblich bis grauweißes, geschmack- und geruchloses Pulver, swl. in W., sll. in A., gegen Pepsinverdauung sehr widerstandsfähig, allmählich l. in verd. Alkalien. (Pharm. Ztg. **45**. 577—79. 28/7.) Woy.

C. Virchow, *Über den Keimgehalt der Eiweiß-, im besonderen der Milcheiweißpräparate.* In seinem Referate über einige neuere Caseïnnährpräparate (Pharm. Ztg. **45**. Nr. 17) beurteilt Aufrecht das Plasmon seines großen Bakterienreichtums wegen sehr ungünstig. Demgegenüber weist Vf. darauf hin, daß es nicht auf die Zahl, sondern auf die Art der Bakterien ankommt, und daß Plasmon seiner Zubereitung entsprechend sicher von Tuberkeln frei ist. (Pharm. Ztg. **45**. 596—97. 4/8. Berlin.) Woy.

K. Kornauth u. **O. von Czadek**, *Über ein neues Nährpräparat „Fersan"*. Zur Darst. des Fersans wird folgendermaßen verfahren: Frisches Rinderblut wird mit dem doppelten Volum 1%iger Kochsalzlsg. vermischt und zentrifugiert. Der Blutkörperchenbrei wird mit Ä. geschüttelt und mit konz. Salzsäure behandelt, wodurch ein eisen- und phosphorhaltiger Proteïnkörper ausgefällt wird, der nach Waschen mit A. u. Trocknen im Vakuum das Fersan ist. Dasselbe hinterläßt bei der Verdauung ein Paranuklein und enthält Eisen u. Phosphor in organischer Bindung. Es wurde von einer Versuchsperson gern gegessen u. gut vertragen, auch war die Ausnützung eine günstige. (Ztschr. für das landwirtschaftliche Versuchswesen in Österreich. **3**. 556—74. Wien. Bakt. Abteil. d. landw.-chem. Vers.-Stat. Sep. v. Vf.) Siegfried.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Basol* ist ein von Bohny, Hollinger & Co., Basel, vertriebenes Desinfektionsmittel, welches 50% Kresol enthalten soll. — *Jodolen* ist ein neues, von Jodol sich ableitendes Jodeiweißpräparat mit 36% Jod. Gelbliches, nicht zusammenballendes, geruch- u. geschmackloses Pulver, bleibt unter Luftabschluß bei 100° unverändert, unl. in den meisten Lösungsmitteln, wird von h., verd. Alkalilsg. unter Zers. langsam gelöst. Hat sich nach W. Sommerfeldt bei innerlicher Darreichung als Ersatzmittel der gebräuchlichen Jodpräparate nicht, bei äußerlicher Anwendung dagegen als gutes, reizloses Antiseptikum bewährt. — *Menthosol* nennt Loguckі eine aus einem Gemenge von p-Chlorphenol u. Menthol von unbekanntem Mischungsverhältnis bestehende, ziemlich dicke Fl., die als Antiseptikum bei Kehlkopfleiden innerlich u. äußerlich Anwendung finden soll. — *Pasterintabletten*, ein Heilmittel gegen Keuchhusten, bestehen aus Codeïn, Natriumsalicylat, NaBr und Extraktivstoffen der Alantwurzel. — *Vasapon* ist ein von Bohny, Hollinger & Co., Basel, in den Handel gebrachtes Ersatzmittel des Vasogens, welches wahrscheinlich auch eine ähnliche Zus. besitzt. (Pharm. Ztg. **45**. 534—35. 11/7.) Düsterbehn.

Neue Arzneimittel. *Chininum lygosinatum*, ein Desinfektionsmittel, ist ein Doppelsalz von Chinin und dem Natronsalz des Di-o-kumarketons, feines Pulver, orangegelb, F. 114°, von schwach aromatischem Geruch, erst geschmacklos, dann bitter, swl. in W., ll. in A., Bzn., Chlf. Von SS. und Laugen wird es zers., auf Platinblech verbrennt es ohne Rückstand mit dem Geruch nach bitteren Mandeln. (Pharm. Rdsch. **1900**. Nr. 29 durch Pharm. Ztg. **45**. 568—69. 25/7.) Woy.

Neue Arzneimittel. *Vioform*, Jodchloroxychinolin, ist nach Tavel und Tomaskin bester Ersatz für Jodoform, frei von toxischen Eigenschaften. (Münch. med. Wchschr. **1900**. Nr. 28 durch Pharm. Ztg. **45**. 568. 25/7.) Woy.

Neue Arzneimittel. *Ichthargan* der Ichtyol-Gesellschaft Cordes, Hermanni & Co. in Hamburg ist ein braunes, amorphes, geruchloses Pulver mit 30% Silber, das an organische, aus der Ichtyolsulfosäure gewonnene, 15% Schwefel enthaltende

Körper gebunden ist. Das Präparat ist ll. in W., Glycerin, verd. A., unl. in absol. A., Chlf., hält sich in braunen Gläsern. Die konz. Lsg. wird durch NaCl gefällt, ebenso durch Eiweifslsg., im Überschufs der letzteren wieder l. Das als Argentum thiohydrocarburo-sulfonicum solubile bezeichnete Ichthargan wirkt nach AUFRECHT als starkes Antisepticum. (Dtsch. med. Wchschr. **1900**. Nr. 31 durch Pharm. Ztg. **45**. 597. 4/8.) WOY.

Agrikulturchemie.

Richard Windisch, *Einwirkung des Kalkhydrats auf die Keimung.* Vf. studierte den Einfluſs des Zusatzes von wechselnden Mengen Kalkhydrat zu dem Quellwasser auf die Keimung. Zu den Verss. wurde verwandt: Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Mais, Raps, Lein, Hanf, Bohne, Lupine, Kichererbse, Futterwicke, Soja und Pferdebohne. Die Anordnung u. die äuſseren Bedingungen werden ausführlich angegeben, und die Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt. Der Gehalt der Quellflüssigkeit variierte in der ersten Versuchsreihe von rund 0,013—4%, in der zweiten Reihe von 0,05—5% $Ca(OH)_2$. Die schädliche Wirkung des Kalkhydrats, soweit sie überhaupt eintrat, war mitunter in verd. Lsgg. stärker als in konzentrierten, sie ist wahrscheinlich von dem in Lsg. befindlichen Kalk bedingt, während in den konz., emulsionierten Kalklsgg. bei einzelnen Samenarten durch den feinen Kalknd. eine mechanische Verstopfung der Hautporen und dadurch veranlaſste Erstickung der Samen einzutreten scheint. Die Cerealiensamen werden durch den Kalk wenig oder gar nicht geschädigt und keimten mitunter sogar besser, nur Roggen litt etwas mehr, bei Mais wurde die Keimung etwas verzögert. Lein wurde wenig geschädigt. Bei Hanf wurde die Keimungsenergie und die Keimfähigkeit herabgesetzt. Raps zeigte sich schon gegen verd. Lsgg. empfindlich. Am meisten litten die Leguminosen ohne Ausnahme, die Samen keimten sehr langsam und wurden schon von ziemlich verd. Lösungen getötet. (Landw. Ver.-Stat. **54**. 283—309. Ung.-Altenburg. Vers.-Stat. Kaschau.) MACH.

B. Sjollema, *Entwickelung und schädliche Wirkung von Senföl aus Rapskuchen.* Vf. berichtet über seine bereits im April u. Mai 1899 in der Niederländischen Zeitschrift für Pharmazie, Chemie u. Toxikologie veröffentlichten Arbeiten über die giftige Wirkung des Senföls, das Vorkommen verschiedener Arten Senföl von verschiedenen Sorten Rapskuchen, über den Wert der Methoden zur Senfölbestimmung und über das Unschädlichmachen von Rapskuchen. Senföl aus schwarzem Senf wirkte in einer Dosis von 0,2 g bei Kaninchen schnell tödlich, ebenso 0,85 g myronsaures Kalium, dem 6 g weiſser Senf zugesetzt war. Die beiden letzten Substanzen wirkten nicht, wenn jede für sich gegeben wurde. Die Wirkung des Senföls scheint beim Aufbewahren etwas, aber nicht bedeutend abzunehmen. Die Beobachtung, daſs giftige und nicht giftige Rapskuchen (von hohem Senfölgehalt) bei der Geruchsprobe einen verschieden intensiven und ungleich anhaltenden Geruch gaben, veranlaſste Vf., aus reinem Rapssamen und aus schwarzem Senfsamen Kuchen und daraus das flüchtige Öl herzustellen und zu vergleichen. Die Geruchsprobe ergab bei dem in vierfacher Menge angewandten Rapskuchen (mit 0,22% Senföl) einen weit weniger anhaltenden und prickelnden Geruch als bei den Senfkuchen. Das flüchtige Öl des Rapskuchens besitzt etwas schwächeren, mehr süſslichen Geruch, und zwar ebenfalls prickelnden, aber an Rettich erinnernden Geschmack. Es schwimmt im Gegensatz zu Allylsenföl auf W. Kp. des Rapskuchenöls liegt bei ca. 173°. Das Thiosinamin krystallisiert gut und schmilzt bei 53—54°. 0,212 g des flüchtigen Öls verursachte nicht den Tod eines Kaninchens. Demnach wäre die Senfölbestimmung in Rapskuchen für die Beurteilung der Giftigkeit weniger brauchbar wie die Geruchsprobe. Eine Prüfung der quantitativen Senfölbestimmung nach der Oxydationsmethode mit alkal. Perman-

ganatlsg. ergab, dafs diese Methode und die Thiosinaminmethode, übereinstimmende, aber wahrscheinlich etwas zu niedrige Werte liefert, was noch mehr bei der FÖRSTER'schen Methode der Fall ist. Andere Schwefelverbb. als Senföl destillieren nicht über. Um Aufklärung über das Unschädlichmachen von Rapskuchen zu erhalten, wurde durch Versa. festgestellt, dafs Myrosin nach dem Erwärmen auf 72° nicht mehr im stande ist, aus myronsaurem Kalium Senföl zu bilden. Pepsin und Ptyalin zersetzen myronsaures Kalium nicht oder nur äufserst langsam. Da es für sich keine Gesundheitsstörungen bei Kaninchen hervorrief, dürften auch andere Fermente des tierischen Organismus keine nennenswerte Zers. bewirken. Durch trockene Erhitzung der Rapskuchen wird das vorhandene Ferment erst bei 100—105° unwirksam gemacht. Myronsaures Kalium wird dabei nicht zers. Durch bloſses Aufbewahren wird die giftige Wirkung wohl mit der Zeit etwas abgeschwächt, aber nicht aufgehoben. (Landw. Ver.-Stat. **54**. 311—18. 17/7. Groningen.) MACH.

Analytische Chemie.

Frank X. Moerk, *Zur Gasanalyse.* Vf. giebt einen einfachen App. zur Bestimmung von Nitriten und Salpetersäureestern an, bei welchem das durch Jod und S. entbundene Gas aus der verdrängten Menge konz. Salzlsg. bestimmt wird. Von den bei der Gasanalyse zu beachtenden Faktoren wird nur auf die Temperatur Rücksicht genommen. (Amer. J. Pharm. **72**. 366—72. August.) WOY.

Rob. Henriques u. **Otto Mayer**, *Neue Methode zur Bestimmung des Gesamt-, des freien u. des kohlensauren Alkalis in Seifen.* Ein 400 ccm-ERLENMEYER-Kolben ist mit einem dreifach durchbohrten Stopfen geschlossen. Durch eine Bohrung wird entkohlensäuerte Luft eingeführt, in der zweiten befindet sich ein Scheidetrichter zum Einlassen von S., die dritte führt durch eine Trockenflasche mit konz. H_2SO_4 und einem $CaCl_2$-Rohr zu einem gewogenen Kaliapp. 5—10 g Seife werden im Kolben durch eine abgemessene Menge $^1/_2$ n. S. zers., CO_2 im Kaliapp. aufgefangen, die zers. Fettsäuren wie bei Bestimmung der HEHNER'schen Zahl filtriert und ausgewaschen, im Filtrat die Restsäure titriert und schliefslich die Fettsäuren mit alkoh. Lauge titriert. Man erhält so das Gesamtalkali, das an CO_2 und an die Fettsäuren gebundene Alkali, durch die Differenz freies Alkali, falls kein Silikat oder Borat mit vorhanden ist. Durch Trocknen der alkoh. neutralisierten Fettsäurelsg. erhält man den Gehalt an „Reinseife". Bei Seifen aus Palmkernöl, welches gröfsere Mengen in h. W. l. SS. enthält, genügt die Bestimmung der HEHNER'schen Zahl nicht, die der Gesamtsäuren wird nötig z. B. mit der HUGGENBERG'schen Bürette (Z. öffent. Ch. **4**. 163; C. **98**. I. 756) oder in einem einfachen Scheidetrichter. Die äth. Lsg. wird durch Titration mit alkoh. Lauge wiederum in Reinseife übergeführt, getrocknet und gewogen. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 785—88. 7/8.) WOY.

Federico Martinotti, *Analysen der Kalkböden von Monferrato. Neue Methode, um den leicht löslichen Kalkstein zu bestimmen.* Angesichts der drohenden Phylloxerainfektion und der Einführung amerikanischer Reben hat Vf. den Boden von Monferrato eingehend untersucht. Vf. hat nach den einzeln beschriebenen Methoden in 25 verschiedenen Proben das W. (Verlust bei 110°), die organischen Substanzen, den sandigen, thonigen, citratlöslichen und Gesamtkalk, sowie den Sand u. den Thon (letzteren durch Differenz aus den anderen Bestandteilen) bestimmt. Die Arbeit enthält noch Angaben über die verschiedene Löslichkeit, resp. Assimilationsfähigkeit von Marmor, krystallisiertem und amorphem Calciumcarbonat, die durch ihr Verhalten gegen Ammoniumcitratlsgg. bestimmt wurde, von denen die neutralen Lsgg. sich am geeignetsten erwiesen. Zur Bestimmung von Thon u. Sand bewährte

sich am besten der App. von Schöne, den Vf. in der Weise modifiziert hat, daſs derselbe kontinuierlich ohne jede Überwachung funktionieren kann. Aus den Analysenergebnissen ersieht Vf., daſs es nicht leicht sein wird, bei dem hohen Kalkgehalt der Böden von Monferrato die amerikanischen Reben ihnen anzupassen. (Staz. sperim. agrar. ital. **33**. 259—73. 18/7. Turin. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) Roth.

Fr. Faktor, *Über die Einwirkung des Natriumthiosulfats auf einige Metallsalze und seine Anwendung in der quantitativen Analyse.* Durch eine stärkere S. wird aus Natriumthiosulfat Thioschwefelsäure ausgeschieden, welche sich in SO_2, S und H_2S zers. H_2S entwickelt sich aus Thiosulfat auch, wenn Lgg. von Metallsalzen mit ihm erwärmt werden, so daſs Thiosulfat in gewissen Fällen als Ersatz für H_2S dienen kann. Beim Kochen von Kaliumdichromat u. Natriumthiosulfat scheidet sich je nach der Dauer des Kochens und der Menge des Thiosulfats in wechselnder Menge Chromichromat, $Cr_2O_3CrO_3$, aus, das beim Glühen in Cr_2O_3 übergeht. Kocht man mit einem Überschuſs von konz. Thiosulfatlsg., so wird das Chrom quantitativ abgeschieden. Kaliumchromat wird auch durch konz. Thiosulfatlsg. nicht gefällt, dagegen vollständig nach Zusatz von NH_4Cl. In gleicher Weise wirkt ein Zusatz von $MgCl_2$, nicht dagegen von NaCl. Eine Chromchloridlsg. wird durch konz. Thiosulfatlsg. unvollständig gefällt, dagegen vollständig nach Zusatz einer bekannten Menge K_2CrO_4 und NH_4Cl. Bleinitrat giebt mit Thiosulfat einen weiſsen Nd., dessen Farbe grau wird, aber nicht schwarz. Bleichlorid dagegen giebt, analog behandelt, allmählich PbS. Setzt man NH_4Cl zu, so wird das Blei sofort quantitativ als PbS abgeschieden. Quecksilberoxydsalze werden schnell und vollständig als HgS gefällt, so daſs das Fällen mit Thiosulfat dem durch H_2S vorzuziehen ist. Dasselbe ist bei Silbersalzen der Fall. Nickel- u. Kobaltsalze werden dagegen nur unvollständig als Sulfide gefällt. (Z. anal. Ch. **39**. 345—54. Juli.) Woy.

H. Mennicke, *Zur Analyse der Blei- und Zinnerze, sowie der wichtigsten Blei- und Zinnpräparate und deren Handelsprodukte.* (Schluſs von Seite 445.) Bei *Zinnstein, Cassiterit*, gelang die Aufschlieſsung mit Zn und HCl, trotz Verwendung sehr groſser Mengen der Reagenzien, nicht vollständig, so daſs die Rose'sche Methode des Schmelzens mit Soda u. Schwefel die beste bleibt. Im *Zinnchlorür, Zinnchlorid, Zinnkomposition, Präparier- und Pinksalz* wird das als Chlorür vorhandene Zinn nach Zusatz eines Überschusses von Eisenchlorid durch Titration mit Permanganat bestimmt, das Gesamtzinn durch Reduktion von 0,5—1,0 g mit 30 ccm HCl 1 : 3 und 1—2 g Zn. Der Zinnschwamm wird mehrmals mit W. unter Dekantation gewaschen, dann mit Eisenchlorid im Überschuſs versetzt, aufgekocht und mit $KMnO_4$ titriert. Man wähle den Titer so, daſs 1 ccm $KMnO_4$ = 0,0025 Sn ist. Auch bei *Zinnbronze, Musivsilber, Musivgold, Blattsilber, Lötmasse* etc. giebt die Reduktion mit Zn und HCl ein gutes Mittel, um das auf üblichem Wege erhaltene, meist sehr verunreinigte SnO_2 zu reinigen. Den Zinnschwamm löst man in h. konz. HCl, vereinigt Filtrat u. Lsg., füllt zu 250 ccm, fällt bei 100 ccm das Zinn bei überschüssigem Zn, löst den Schwamm bei Platinggw. in konz. HCl, oxydiert mit $KClO_3$, fällt nach Verjagen des Cl und Abstumpfen in schwach saurer Lsg. mit Ammonnitrat. Die bei Ausfällung durch Zn gel. bleibenden 2,2 mg Sn müssen berücksichtigt werden. Musivgold wird direkt in der Hitze mit HCl und Zn behandelt.

Vf. schlieſst mit dem Hinweis, daſs die Reduktion mit Zn u. HCl sicher auch bei vielen anderen Mineralien u. Verbb. eine weitgehende Anwendung finden kann. (Z. öffent. Ch. **6**. 266—74. 30/7. Harburg.) Woy.

Max Schneider, *Die Prüfung des Himbeersaftes, resp. Himbeersirups.* Vf. bespricht den Anbau der Himbeere, die Gewinnung des Saftes und giebt dann eine Übersicht der bisherigen zur Analyse und Beurteilung des Himbeersaftes geäuſserten Meinungen. (Pharm. Post. **33**. 441—44. 5/8.) Woy.

G. Fabris, *Über künstliche Terpentine.* Analysen von sechs verschiedenen Terpentinsurrogaten ergaben folgende Werte:

	Dest.-Prodd. bis 250°	Säurezahl	Verseifungszahl	Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl
Probe I.	13,0	113,8	119,2	5,4
„ II.	6,5	108,3	113,6	5,3
„ III.	6,0	109,2	115,0	5,8
„ IV.	7,0	108,3	114,5	6,2
„ V.	6,5	105,8	115,0	9,2
„ VI.	6,0	107,2	115,6	8,4

Unter Zugrundelegung der betreffenden Konstanten für Kolophonium berechnet sich die Zusammensetzung dieser Surrogate im Durchschnitt zu etwa 66% Kolophonium, 26,5% Harzöl und 7,5% Terpentinöl, was den thatsächlichen Verhältnissen entspricht. — Die Unterscheidung der künstlichen Terpentinöle von den natürlichen gelingt meist schon äufserlich, besonders durch den charakteristischen balsamischen Geruch der natürlichen Terpentine. Ferner enthalten letztere immer mehr als 15% an flüchtigem, unter 200° destillierendem Öl, die künstlichen Terpentine dagegen nie mehr als 13%. Die Säurezahl der Surrogate ist ferner weit höher, die Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl daher weit geringer als die der natürlichen Prodd. Vor allem aber erkennt man die künstlichen Prodd., die stets saure Rk. zeigen, an ihrem Gehalt an Harzöl, das man schon bei der Bestimmung der Säurezahl an der eintretenden Trübung der Fl. vermuten kann. Zum Nachweis desselben löst man etwa 5 g des künstlichen Terpentins in 20 ccm 96grädigem A., worin es ll. ist, und fügt einige Tropfen alkoh. Phenolphtaleïnlsg. und wss. 10%iger KOH-Lsg. bis zur Rotfärbung hinzu. Aus der trübe gewordenen Fl. scheiden sich beim Stehen ölige Tropfen des Harzöls ab. (L'Orosi **23**. 145—51. Mai.) ROTH.

G. Fabris, *Über die Analysen von Teer und seine Präparate.* Zur Unterscheidung der in ihren äufseren Eigenschaften gleichen Prodd., des natürlichen Steinkohlenteers, des präparierten Teers und des Teerlacks, empfiehlt es sich, zunächst eine Probe auf ihre Trockenfähigkeit zu machen. Der natürliche Teer trocknet erst nach langer Zeit unter Verbreitung eines widrigen Geruchs und unter B. einer wenig homogenen Schicht, während die Teerpräparate, Gemische von Pech und Teerdestillationsprodd., resp. Gemische von Teer mit Leinöl, Harzen etc. unter Zusatz von Teerölen, vollständig und leicht ohne unangenehmen Geruch eintrocknen. Bei der Dest. liefert der meist W. enthaltende natürliche Steinkohlenteer gröfsere Mengen von niedrig sd. Prodd. und von Naphtalin, die Teerpräparate fast gar keine flüchtigeren Prodd. und nur wenig Naphtalin und auch nur geringe Mengen von Phenolen und basischen Substanzen. Die Teerfirnisse geben wohl leicht flüchtige Prodd., jedoch nur sehr geringe Mengen von Naphtalin, Phenolen oder Basen, dagegen finden sich in ihnen Leinöl, Harze, Mangan- oder Bleioxyde etc. — Zum Schluſs beschreibt Vf. ausführlich die Analyse derartiger Teerprod.: 50 g der Substanz werden mit ca. 150 ccm mit konz. HCl angesäuertem Ä. 3—4 Stunden am Rückflufskühler gekocht, abfiltriert, sorgfältig mit Ä. gewaschen, die Ä.-Lsg. nach dem Abdampfen des Ä. mittels 50 ccm 96%igem A. und 10—15 ccm 50%igem KOH verseift. Nach dem Verdampfen des A. nimmt man mit w. W. auf und extrahiert im Scheidetrichter mit Ä. Die äth. Lsg. unterwirft man nach dem Abdampfen des Ä. und nach dem Trocknen über Chlorcalcium der fraktionierten Dest. in Abständen von je 50°. An den KpKp. und den DD. erkennt man die Natur der flüchtigen Prodd. In der wss. alkal. Fl. weist

man nach dem Aufkochen und Ansäuern mit verd. H_2SO_4 die darin vorhandenen Fettsäuren, Harze etc. nach; dabei setzt sich im natürlichen Steinkohlenteer ein bräunliches Pulver zu Boden. Den in dem mit HCl angesäuerten Ä. unl. Rückstand kocht man mit verd. HNO_3, filtriert, wäscht und verascht schliefslich den zur Trockene eingedampften Rückstand. In dem Filtrat der mit Salpetersäure behandelten Asche bestimmt man in gewöhnlicher Weise die Metalle. Jedoch warnt Vf. davor, aus der Ggw. von Mangan, ja selbst von Blei oder Kupfer in der Asche von Teeren darauf zu schliefsen, dafs ein Firnisteerpräparat vorliegt, da sich diese Metalle leicht auch in der reinen Teerasche finden. (L'Orosi **23**. 151—54. Mai.) ROTH.

P. Süfs, *Zum Nachweise von Natriummono- und bicarbonat in der Milch.* Zum direkten Nachweis von Alkalicarbonat in Milch empfiehlt Vf. eine 0,2%ige Alizarinlsg. (mit 90% A. unter gelindem Erwärmen hergestellt). Noch bei 0,05 g des Carbonats in 100 ccm Milch tritt deutliche Rosafärbung ein. Rosolsäure ist nicht so empfindlich. Die gleiche Rk. kann auch zum Nachweis von Erdalkalicarbonaten in W. benutzt werden. (Pharm. Centr.-H. **41**. 465—66. 9/8. Hygien. Inst. der Techn. Hochschule zu Dresden.) WOY.

A. Sanna Pintus, *Über eine schnelle Methode zum Nachweis von Abrastol im Wein.* Derselbe gelingt leicht in folgender Weise: Zu wenigen ccm von Wein, der in der Kälte mittels Tierkohle entfärbt ist, fügt man ein gleiches Volum von salpetrige S. enthaltendem Quecksilbernitrat. Bei Ggw. von Asaprol tritt sofort Gelbfärbung ein. Bei längerem Stehen verändert sich die Farbe, und auch nicht abrastolisierte Weine nehmen bei längerer Berührung mit dem Reaktiv eine Rotfärbung an. Zur Entfärbung von 10 ccm Wein genügen meist 2 g Kohle; weifse klare Weine brauchen nicht mit Tierkohle behandelt zu werden. In letzterem Falle ist die Rk. auch bei 0,01‰ noch empfindlich. Versichern mufs man sich noch von der Abwesenheit künstlicher Farbstoffe, die in gröfseren Mengen den Nachweis des Abrastols stören. — Das Reagens selbst bereitet man in der Weise, dafs man in einem 500 ccm-Kolben 100 g metallisches Quecksilber mit 97 ccm Salpetersäure von 42° Bé. stehen läfst, bis alles Quecksilber verschwunden (etwa in 20 Minuten); nach dem Erkalten mischt man mit 35 ccm W. — Das Reagens läfst sich unverändert aufbewahren. (Staz. sperim. agrar. ital. **33**. 274—77. 18/7. R. Scuola di Viticoltura ed Enologia. Cagliari.) ROTH.

A. Conrady, *Über den Nachweis von Salicylsäure bei Gegenwart von Citronensäure.* LANGKOPF giebt (S. 147) an, dafs Citronensäure die Farbenrk. zwischen Salicylsäure u. Eisenchlorid verhindert, die Prüfung auf Salicylsäure daher erst nach Ausschüttelung desselben mit einem Gemisch von Ä. und PAe. anzustellen ist. Vf. glaubt, dafs die Störung der Rk. durch B. eines Doppelsalzes bedingt ist, in welcher Eisen als Oxydul vorhanden ist. Auf Zusatz oxydierender Mittel (ein Tropfen HNO_3, H_2O_2) tritt die Violettfärbung ein, so dafs sich die Ausschüttelung erübrigt. (Apoth.-Ztg. **15**. 412. 20/6.) WOY.

O. Langkopf, *Über den Nachweis von Salicylsäure bei Gegenwart von Citronensäure.* Auf die gleichlautenden Veröffentlichung von CONRADY (siehe vorst. Ref.) erwidert Vf., dafs eine Reduktion des Eisenchlorids durch Citronensäure oder Weinsäure nicht stattfindet. Der direkte Nachweis der Salicylsäure gelang dem Vf. auch nach Zusatz eines Tropfen HNO_3 oder H_2O_2 nicht. Die Angaben CONRADY's entbehren daher jeder thatsächlichen Grundlage. (Pharm. Centr.-H. **41**. 411—12. 12/7.) WOY.

A. Conrady, *Über den Nachweis von Salicylsäure bei Gegenwart von Citronensäure.* Auf die Erwiderung von LANGKOPF (siehe vorst. Referat) giebt Vf. zu, mit

einer 1% Salicylsäure enthaltenden Lsg. gearbeitet zu haben, während LANGKOPF's Lsg. nur 0,1% Salicylsäure hatte. Bei einer Verdünnung unter 1% Salicylsäure bleibt ein geringer Zusatz von HNO_3 oder H_2O_2 wirkungslos, so daſs die LANGKOPF'sche Ausschüttelung nötig wird. (Apoth.-Ztg. **15**. 462. 7/7.) WOY.

O. Langkopf, *Über den Nachweis von Salicylsäure in Gegenwart von Citronensäure.* Zu der letzten Replik von CONRADY (siehe vorst. Referat) giebt Vf. eine Erklärung der von CONRADY beobachteten Rkk. Bei der Einw. von Citronensäure und Eisenchlorid bildet sich Ferricitrat unter Freiwerden von HCl, wie Vf. durch das Verhalten einer sehr verd. Eisenchloridlsg. und Citronensäurelsg. bei ihrer Vereinigung gegen Kongopapier, das nunmehr gebläut wird, nachweist. Ein Zusatz einer stärkeren S. verhindert die B. von Ferricitrat, das auf Salicylsäure ohne Einw. ist. Ebenso wie HNO_3 wirkt auch H_2SO_4 u. HCl. Die Wirkung des H_2O_2-Zusatzes bei CONRADY erklärt sich durch die Ggw. von H_2SO_4 im Handels-H_2O_2. (Pharm. Centr.-H. **41**. 464—65. 9/8. Bremen.) WOY.

J. E. Gerock, *Zum Nachweise von Salicylsäure in Gegenwart von Citronensäure.* Zur Kontroverse zwischen LANGKOPF (siehe vorst. Reff.) u. CONRADY bemerkt Vf., daſs beinahe alle in W. l. SS. im stande sind, die Ferrisalzrkk. der Salicylsäure aufzuheben, was nur von dem jeweiligen Überschuſs der S. abhängt. Während ein Teil der SS. die Rk. aber überhaupt verhindert, tritt sie bei den anderen bei Neutralisation wieder ein. Die entstehende violette Verb. ist als Ferrisalicylsäure aufzufassen, als ein kondensiertes Molekül, in welchem Salicylsäurereste durch dreiwertiges Eisen vermittelst Substitution von Wasserstoff der Hydroxylgruppen verbunden sind. Sind also die Verhältnisse darnach, daſs das Eisen sich in festerer Weise in Hydroxylgruppen anderer SS. begeben kann, z. B. eben bei Citronensäure, so wird die violette Salicylsäureverb. nicht gebidet. (Pharm. Centr.-H. **41**. 453—54. 2/8. Straſsburg-Neudorf [Elsaſs].) WOY.

C. Gaebler, *Die quantitative Bestimmung des Wismuts in organischen Wismutverbindungen.* (Vergl. Pharm. Ztg. **45**. 208; C. **1900**. I. 877.) Im *Airol*, Wismutoxyjodidgallat, läſst sich Bi nicht durch Veraschen bestimmen, da sich ein Teil desselben hierbei verflüchtigt. Die DUYK'sche Methode giebt brauchbare Werte, man muſs zur Umwandlung in das Oxalat aber 20—25 Minuten kochen. Statt nach der Formel 46,3% Bi_2O_3 fand Vf. 49,9% Bi_2O_3, das Handelspräparat ist also oxydreicher. Im *Orphol*, β-Naphtolwismut, läſst sich Bi durch Veraschen bestimmen, nicht aber nach der Oxalatmethode. Bei *Xeroform*, Tribromphenolwismut, versagen beide Methoden, man muſs mit $KClO_3$ und HCl oder HNO_3 aufschlieſsen. Bei *Crurin*, Chinolinwismutrhodanat, das eine beträchtliche Menge Kaliumsulfat enthielt, erhielt Vf. so von der Formel abweichende Werte für Bi, daſs er besonders hierüber berichten will. (Pharm. Ztg. **45**. 567—68. 25/7. Lab. von SCHUSTER & KAHLER in Danzig.) WOY.

A. Hilger, *Eine Methode der quantitativen Bestimmung der Äpfelsäure. Äpfelsäure* scheidet in neutraler oder schwach alkal. Lsg. aus Palladiumchlorid reguliniſches Palladium ab (1 g S. = 0,294 g Pd); ähnlich reagieren Glycerin und Glykolsäure; dagegen sind Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure ohne Einw. Zur Bestimmung von Äpfelsäure in Wein werden erst A. u. flüchtige SS. abdestilliert, durch Schütteln mit Tierkohle der Farbstoff und Gerbstoff entfernt, dann aus der Lsg. mit basischem Bleiacetat die Fruchtsäuren gefällt. Der Bleind. wird in Essigsäure gelöst und durch Zusatz von Soda das Blei aus schwach alkal. Lsg. niedergeschlagen; die Lsg. wird mit Palladiumchloridlsg. von 2% versetzt, mit Na_2CO_3 genau neutralisiert; beim Schütteln scheidet sich Pd unter CO_2-Entw. ab; man

säuert schwach an, erhitzt 1½ Stunde auf dem Wasserbade, filtriert und trocknet das Metall. — *Weinsäure* reduziert Platinchlorid, Äpfelsäure nicht. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1899**. 668—69. [19/9.* 1899.] München.) RASSOW.

M. Tortelli und **R. Ruggeri**, *Über die Bestimmung der absoluten (inneren) Jodzahl der Fettsubstanzen.* Neben der HÜBL'schen Jodzahl, die Vff. „relative Jodzahl" zu nennen vorschlagen, ist von MUTER und DE KONINGH zuerst die Bestimmung des Jodadditionsvermögens der flüssigen Fettsäuren, von WALLENSTEIN und FINCK „innere", von den Vff. „absolute" Jodzahl genannt, empfohlen worden. Jedoch hat sich diese Konstante bisher kaum eingeführt, zumal die an einer Probe nach derselben Methode vorgenommenen Bestimmungen beträchtlich differierten. Die hauptsächlich in Betracht kommende WALLENSTEIN'sche Methode hat leicht Fehler zur Folge, weil sie einmal zu geringe Substanzmengen verwendet und zweitens nicht bei einer bestimmten konstanten Temperatur die Bleiseifen der Fettsäuren mit Ä. behandelt. In der Überzeugung von der hohen Bedeutung der absol. Jodzahl für die Fettanalyse haben Vff. nun die früher (L'Orosi **21**. 181; C. **98**. II. 134) von ihnen angegebene Methode zur Unters. von Ölgemischen für diesen Zweck ausgearbeitet; sie gehen von 20 g Substanz aus, die sie verseifen und in die Bleiseife überführen, behandeln aber letztere bei einer konstanten Temperatur von 8—10° C. mit Ä. Denn, wie Vff. direkt durch Verss. mit Oliven-, Arachis- und Cottonöl nachweisen, die Temperatur ist von nicht unwesentlicher Bedeutung. Die folgende Tabelle enthält einige der von den Vff. nach ihrer Methode — bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muſs — bestimmten absoluten und relativen Jodzahlen:

Name des Öles	Relative Jodzahl	Absolute Jodzahl	Name des Öles	Relative Jodzahl	Absolute Jodzahl
Ital. Olivenöl, Mittel aus 12 Proben .	83,6	97,5	Cottonöl des Handels 1897.	107,9	148,9
Span. Olivenöl, Mittel aus 7 Proben	85,5	100,4	Rohes Cottonöl. . .	105.3	147,3
Griech. Olivenöl .	84,0	103,5	Sesamöl, ital., 1898 .	108,7	134,4
Türk. Olivenöl . .	79,1	96,3	Colzaöl 1898 . . .	101,7	125,5
Leinöl, kalt gepreſst	179,4	201,4	Colzaöl (sehr alt) . .	96,4	114,3
Leinöl, ital. 1898 .	176,8	193,0	Ricinusöl 1898 . . .	87,4	106,9
„ „ 1897 .	173,4	190,1	Arachisöl des Handels	93,5	123,4
Nuſsöl	148,9	166,8	Schweineschmalz, europäisches (Genua).	57,5	97,0
Sonnenblumenöl .	137,0	154,3	Schweineschmalz,		
Mohnöl.	137,2	149,6	amerikan. des Handels (im Mittel). .	63 2	99,8
Maisöl 1899 . . .	124,6	143,7			

Vff. teilen noch mehrere Bestimmungen von Schweineschmalz verschiedener Provenienz mit und gedenken, auf diese Zahlen in einer Spezialarbeit zurückzukommen. Doch ziehen sie schon jetzt die Folgerung, daſs das Schweineschmalz, sowie das Rinderfett bei ihrer hohen absol. Jodzahl neben Ölsäure noch Linolsäure enthalten muſs, und daſs ferner die meist höhere Jodzahl der amerikanischen Schmalzarten gegenüber der der europäischen nicht so sehr von der speziellen Ernährung der Tiere in Amerika, als von der verschiedenen Bereitung des Schmalzes herrührt, indem man in Amerika das Gesamtfett, aus allen Teilen der Tiere gemischt, verarbeitet, in Europa nur das kompaktere Fett, Schmeer genannt.

Zum Schluſs teilen Vff. die nach ihrer Methode bestimmten absol. Jodzahlen, sowie die mittels des JEAN'schen Thermoeläometers ermittelten Temperaturerhöhungen von acht verschiedenen Gemischen von Cotton- mit Olivenöl mit. Aus einem Vergleich

der gefundenen mit den berechneten Zahlen ergiebt sich die Zuverlässigkeit der neuen Methode. Allerdings erreichen auch die von den Vff. gewonnenen, höchsten bisher gefundenen Werte für die absol. Jodzahlen noch nicht die theoretisch berechneten. (L'Orosi **23**. 109—22. April. Genua. Chem. Lab. Abtlg. für Zölle.) ROTH.

H. M. Gordin, *Die Anwendung der modifizierten alkalimetrischen Methode auf die Wertbestimmung des Opiums und anderer alkaloidhaltiger pharmazeutischer Drogen und Präparate.* Vf. hat vor einiger Zeit (Pharmaceut. Archives **1**. 121; C. **98**. II. 512; Pharmaceut. Review **17**. 244; C. **99**. II. 231) eine alkalimetrische Methode für die Bestimmung der Alkaloide vorgeschlagen, die er für einige Drogen und Präparate noch besonders modifiziert hat. — Zur *Bestimmung des Morphingehaltes im Opium* ist das Verf., das Vf. zusammen mit PRESCOTT (Pharmaceut. Review **17**. 244; C. **99**. II. 231) angegeben hat, in der Weise abgeändert, daſs man sich des Perkolators von DUNSTAN und SHORT zur Extraktion des Opiums bedient und darin das Gemisch von Opium und NaCl mit Bzl. so lange extrahiert, bis im Extrakt mit dem WAGNER'schen Reagens keine Trübung mehr entsteht. Der Rückstand im App. wird dann durch einen Luftstrom getrocknet und daraus das Morphin mit Chlf. ausgezogen. Der nach dem Verdunsten des Chlf. verbliebene feste Rückstand wird in 60 ccm $^1/_{40}$ n.-Schwefelsäure gel., ein Teil davon mit Jodjodkaliumlsg. versetzt und dann, wie l. c. angegeben, weiter verfahren. — *Nux vomica.* 8 g davon werden $2^1/_2$ Stde. im SOXHLET'schen App. mit 95%igem A. extrahiert, das Extrakt eingeengt und mit stark angesäuertem W. auf 50 ccm verd. Die Fl. versetzt man mit etwas Talkpulver und filtriert. 25 ccm des Filtrats werden mit Kalilauge alkal. gemacht und dreimal mit je 25 ccm eines Gemisches von 3 Vol. Ä. und 1 Vol. Chlf. ausgeschüttelt, die Extrakte mit MgO versetzt, filtriert, mit 40 ccm $^1/_{40}$ n.-Schwefelsäure versetzt und destilliert. Zu der restierenden sauren Fl. wird MAYER'sches Reagens zugefügt; man füllt auf 100 ccm auf und verfährt wie beim Opium angegeben. — *Chinarinde.* 4 g davon werden 4 Stdn. lang mit 100 ccm modifizierter PROLLIUS'scher Fl. geschüttelt und 50 ccm der Fl. nach dem Absetzen zur Trockne verdampft. Sonst verfährt man, wie unter Nux vomica beschrieben. — *Extrakta fluida.* Diese verd. man mit stark angesäuertem W. auf 50—100 ccm, schüttelt die Fl. mit Talkpulver, filtriert, alkalisiert und schüttelt die Alkaloide mit Ä.-Chlf. aus. Die hierin gelösten Alkaloide werden dann alkalimetrisch bestimmt. Als Beispiele für diese Gruppe werden Bestimmungen in Extr. fluid. Nucis vom. U. S. P. und Extr. fluid. Hydrastis canad. U. S. P. angeführt. (Arch. der Pharm. **238**. 335—41. 25/7. [16/5.] Michigan.)
PROSKAUER.

Technische Chemie.

W. C. Heraeus, *Neue Apparate aus Aluminium für die chemische Industrie.* Es ist gelungen, Al mit Al ohne Anwendung eines Lötmittels oder Lötwassers durch Schweiſsen zu verbinden, so daſs sich die zusammengefügten Bleche wie ein Ganzes verhalten. Da jedes fremde Metall vermieden ist, so sind die Korrosionen durch ein Auftreten galvanischer Ströme ausgeschlossen. Die Zugfestigkeit dieses Aluminiums ist 20—25 kg pro 1 qmm, bleibt somit um etwa $^1/_4$ hinter der des Kupfers zurück. Das Wärmeleitungsvermögen ist halb so groſs, wie das des Kupfers, und doppelt so groſs wie das des Eisens. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 744—45. 24/7.) WOY.

Theodor Meyer, *Betriebsresultate von Tangentialsystemen.* Der Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Hannover giebt Zahlenmaterial und kommt zu den gleichen Schluſsfolgerungen wie S. 449. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 739—44. 24/7. [7/7.*].) WOY.

Theodor Koydl, *Veränderungen des Rohzuckers beim Lagern.* Die Unterss. einer Anzahl verschiedener Rohzucker, die 22—24 Monate gelagert hatten, vor und nach der Lagerung ergab, daſs die Lagerfestigkeit im wesentlichen abhängig von der Alkalität gegen Phenolphtaleïn war. Während diese gegen Phenolphtaleïn je gröſser desto beständiger ist und andererseits bei auftretenden Zersetzungserscheinungen zurückgeht, bis schlieſslich saure Rk. eintritt, ist der Lackmusalkalitätsrückgang weit geringer und gegen weitgehende Zers. fast indifferent. Die nach dem Kochen mit $^1/_{10}$ Normalsäure am Rückfluſskühler bestimmte „indirekte Alkalität" war in allen Fällen bedeutend höher als die ursprüngliche u. erhöhte sich um so mehr, je kleiner letztere war; auch sauer reagierende Zucker zeigten danach nicht unbedeutende Alkalität. Wenn auch noch keine sichere Beurteilung der Rohzucker nach diesem Verhalten möglich ist, glaubt Vf. doch, Rohzucker, die eine mehr als vierfache indirekte Alkalität zeigen, als lagerverdächtig ansprechen zu können. Als ein weiteres wertvolles Kriterium erwies sich die Bestimmung der „säurebildenden Substanzen" nach Jesser, Verbb., die durch Kochen mit Alkali SS. ergeben und zum gröſsten Teil Zersetzungsprodd. des Invertzuckers sind. Die Alkalität an sich verhütet nicht die Zers., kann aber unter Umständen durch Einw. auf den Invertzucker aus diesen Prodd. geringeren Reduktionsvermögens erzeugen, deren Menge aus der Invertzuckerbestimmung allein nicht erkennbar ist. Vf. empfiehlt daher diese Methode gerade bei hochalkalischen Zuckern. Das sogen. Aschenrendement giebt keine Anhaltspunkte für die Beurteilung der Rohzucker. Da nach Strohmer eine Veränderung der Rohzucker bei kürzerem Lagern (4—5 Monate) auch unter ungünstigen Verhältnissen nicht einzutreten pflegt, empfiehlt Vf. zur Vermeidung nicht unbeträchtlicher Verluste, die Rohzucker möglichst in der Reihenfolge der Einlagerung zu verarbeiten. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. **29**. 366—403. 19/7. Nestomitz. Zucker-Raffinerie.) Mach.

Theodor Koydl, *Beitrag zur Inversion von Melassen.* Nicht nur die bei der Bestimmung der Inversionspolarisation nach Clerget erforderliche Klärung von Osmosemelassen etc. kann bei Anwendung von Bleiessig und Natriumsulfat durch B. von Chlornatrium und Essigsäure und auch von Natriumbisulfat, sondern auch die Ggw. organischsaurer Salze durch Beeinflussung der Invertierungssalzsäure die Inversion derartig aufhalten, daſs sie bei der vorgeschriebenen Temperatur von 68,5° nach 5 Minuten noch nicht beendigt ist. Die auf das Studium dieser Verhältnisse gerichteten Unterss. des Vf.'s bestätigten den nachteiligen Einfluſs der organischsauren Salze (auch bei Anwendung von basischem Bleinitrat nach Herles war die Inversion nicht vollständig), und ergaben, daſs erst bei 80° vollständige Inversion erzielt wird, ohne daſs diese durch stärkeres Erhitzen ungünstig beeinfluſst wird. Indessen ist bei allen reineren und hochwertigen Zuckern die Einhaltung der Inversionstemperatur unbedingt erforderlich, da kleine Abweichungen schon merkliche Fehler erzeugen. Bei allen unreinen Substanzen dagegen, besonders für Betriebszwecke ist eine Erhöhung der Temperatur in manchen Fällen empfehlenswert, das peinliche Einhalten der vorgeschriebenen 68,5° C. aber mindestens unnötig. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. **29**. 403—8. 19/7. Nestomitz. Zucker-Raffinerie.) Mach.

H. Hanow, *Brauwasseruntersuchungen.* Vf. teilt die Zus. von 42 Wasserproben mit, welche auf ihre Verwendbarkeit für Brauereizwecke geprüft worden sind. Als wünschenswert für Brauereizwecke wird ein W. mit etwa 50 g Rückstand für 1 hl W. angenommen, der besonders bei hellen Bieren nicht vollständig aus Carbonaten bestehen soll.

Die Brauwässer der Pilsener Brauereien haben 12—18 g Rückstand mit 2,4 bis 6,7 g Gips, 0,1—5,7 g $CaCO_3$, 4,2—5,9 g Magnesiumsalzen, während Chloride fast

fehlen. Dortmunder Brauwässer haben 60—100 g Rückstand mit 20—40 g Gips, 30—45 g $CaCO_3$, 3,0—8,8 g Magnesiumsalzen, 2,5—11 g NaCl. Das Verhältnis von Mg- zu Ca-Salzen ist hier 1:7 gegen 1:2 in Pilsen und 1:3 in München. Die Münchener Brauwässer haben 28,5—112 g Rückstand, 20—40 g Gips, 30—15 g $CaCO_3$, 0—21 g Magnesiumsalze, NaCl gering. Bei einzelnen Wässern fehlt aber Gips vollständig.

Durch die Arbeiten von Kusserow und Koenig ist bestätigt worden, daſs mit steigendem NaCl im Maischwasser die Extraktausbeute zurück geht, die Verzuckerung verzögert, und die Vergärung gehemmt wurde, und sich auch bei der Mälzerei Störungen zeigen. Ein steigender Gipsgehalt beeinfluſst weder die Extraktausbeute, noch die Verzuckerung; zu hoch jedoch scheint er gärungshemmend zu wirken und Glutintrübung zu veranlassen. Mit zunehmendem $CaCO_3$ wird die Verzuckerung unvollkommener, die Vergärung aber günstiger. Durch steigende Mengen $MgCO_3$ wird die Extraktausbeute erniedrigt, die Verzuckerung verlangsamt, die Lag. der Eiweiſsstoffe ungünstig beeinfluſst, dagegen die Schaumhaltigkeit begünstigt. Viel $CaCO_3$ und $MgCO_3$ bewirken bei gleichzeitigem Gipsmangel ein Dunkelwerden der Würzen. Diese Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen. (Wchschr. Brauerei **17**. 489—91. 10/10. Analyt. Lab. d. Vers.- u. Lehranstalt f. Brauerei in Berlin.) Woy.

Roberto Lepetit, *Notiz über die Funktionen des Brasilins und des Hämatoxylins als Entwickler des latenten Bildes.* Vf. hat vergleichsweise quantitativ zunächst das Sauerstoffabsorptionsvermögen von *Pyrogallussäure*, *Hydrochinon*, *Brenzkatechin*, *Hämatoxylin* u. *Brasilin* bestimmt. Die beiden letztgenannten Substanzen gewann Vf. in reinem Zustande durch wiederholtes Umkrystallisieren der Rohprodd. aus W. unter Zusatz von Bleisubacetat, Natriumbisulfit etc., erhielt aber doch noch schwach gefärbte Krystalle. Unter den gewählten Versuchsbedingungen absorbierte Pyrogallol die theoretisch mögliche Sauerstoffmenge bereits in 5 Minuten, ja in noch kürzerer Zeit, Hydrochinon in 15, Hämatoxylin in 25, Brasilin in 30 und Brenzkatechin in 40 Minuten.

Entwickelung der latenten Bilder. Vergleichende Verss. unter gleichen bestimmten Bedingungen ergaben, daſs zunächst Brenzkatechin absolut ungeeignet als Entwickler ist, und daſs ferner die zur völligen Entw. des Bildes notwendige Zeit ziemlich proportional dem Sauerstoffabsorptionsvermögen der untersuchten Entwickler (Hydrochinon, Brasilin u. Hämatoxylin) ist. Pyrogallol lieſs das Bild am raschesten erscheinen, erwies sich aber als ungeeignet, unter den gewählten Versuchsbedingungen, zum guten Entwickeln des Bildes, da offenbar die Oxydation im Anfang zu rasch vor sich geht. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 627—31. 20/7.) Roth.

G. Kraemer, *Über das Diatomeenwachs und seinen Zusammenhang mit dem Erdöl.* Der Vortrag ist seinem Inhalt nach in der ausführlichen Abhandlung von G. Kraemer und A. Spilker (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2940; C. **99**. II. 1138) enthalten. In der an den Vortrag anknüpfenden Diskussion äuſsert Engler seine Ansicht dahin, daſs zwar aus Diatomeenfett sich Erdöl gebildet haben könne, daſs aber die Hauptmassen des Erdöles mariner Fauna entstammen, während Kraemer auf seiner Theorie über die Erdölbildung beharrt. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1899**. 90—94. [19/9.* 1899. München.] Berlin.) Roth.

A. Samtleben, *Über den Einfluſs von Lichtgebern auf die Lichtstärke des Auerlichts.* Das mehr oder weniger intensive Glühen des Auerstrumpfs hängt nicht von der Quantität, sondern der Intensität der Verbrennungswärme ab (vgl. Bunte S. 454). Die Lichtstärke des Auerlichtes wird also hauptsächlich durch die Temperatur des verbrennenden Gases bedingt. Die Verbrennungstemperatur eines Gases, bezw. Dampfes läſst sich theoretisch ermitteln durch Division der bei der Verbrennung

entwickelten Wärme durch die Summe der Wärmekapazitäten der bei der Verbrennung entstehenden Gase, bezw. Dämpfe oder allgemein nach der Formel:

$$t = \frac{W \cdot g}{\Sigma \sigma \cdot p}.$$

Nimmt man an, daſs die Verbrennung mit dem stöchiometrisch erforderlichen Luftquantum erfolgt, und daſs die Luft 76 Gewichtsteile Stickstoff und 24 Gewichtsteile Sauerstoff enthält, so berechnen sich die Verbrennungstemperaturen von Wasserstoff zu 3252°, Benzoldampf 3000°, Kohlenoxyd 3122°, Methan 2794°, Acetylen 2962°, Äthylen 3333°, Propylen 2989°. Die Verbrennungstemperaturen von Benzoldampf, Wasserstoff und CO weichen somit voneinander nur wenig ab. Versa. zeigten, daſs bei Vermischung des Leuchtgases mit kohlenstoffreichen Substanzen nicht nur die Leuchtkraft des Gases, sondern auch die Lichtstärke des im verbrennenden Gase glühenden Auerkörpers zunimmt. Mithin scheint die Annahme berechtigt, daſs die Zunahme an Benzol, Äthylen und Acetylen eine Erhöhung der Flammentemperatur des Steinkohlengases im Gefolge hat.

Das Carburationsmittel *Gasin* von Vollpracht u. Weiss, Fl., Kp. 40—80° C. mit 89,93% C und 10,16% H, scheint ein Gemisch von fl. KW-stoffen der Bzl.- und Äthylenreihe zu sein. (J. f. Gasbel. **43**. 569—70. 28/7. Bremen.) Woy.

Arthur Lachman, *Acetylen als Brenngas in chemischen Laboratorien.* Vf. erwägt, ob das von ihm bisher benutzte Gasolingas zweckmäſsig durch Acetylen ersetzt werden könne. Ein *Bunsenbrenner für Acetylengas* wird genau beschrieben, dessen Flamme jedoch nicht so einfach zu regulieren ist, wie bei Leuchtgas; auch schlägt dieselbe leicht zurück, dabei ein Geräusch, ähnlich einem Flintenschuſs, erzeugend. „Es ist klar, daſs ein solcher Brenner den Durchschnittsstudenten beträchtlich ablenken und die Nerven des Dozenten ruinieren wird". Vf. empfiehlt gleichwohl dieses Zurückschlagen als instruktiven Demonstrationsversuch für die Detonationsfähigkeit von Acetylenluftgemischen. Trotz seines hohen Gehaltes an Phosphor greift Acetylengas Platin — selbst eine sehr dünne Folie — keineswegs an. Im *Acetylengebläse* kann dünner Platindraht geschmolzen werden; ein Acetylensauerstoffgebläse versagte beim ersten Gebrauch infolge Schmelzens der Gaseinführungsröhren. Im Vergleich zu dieser hohen Verbrennungstemperatur liefert C_2H_2 keine groſse Wärmemenge, da überdies Gasolingas nur halb soviel kostet, scheint dem Vf. die Beibehaltung letzteren Gases für sein Laboratorium zweckmäſsiger. (Amer. Chem. J. **22**. 39—45. Eugene. Oregon. U. S. A.) Sommerfeldt.

Bibliographie.

André-Pontier, L., Historie de la Pharmacie. Origines; moyen âge; temps modernes. Paris 1900. 8. 21 et 730 pg. av. gravures.

Andres, E., Die Fabrikation der Lacke, Firnisse, Buchdruckerfirnisse u. des Siegellackes. 5., sehr vermehrte u. verbesserte Auflage. Wien 1900. 8. 240 S. m. 33 Abbildungen. Mark 3.

Arendt, R., Technik der Experimentalchemie. Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente für Lehrer und Studierende, sowie zum Selbstunterrichte. 3., vermehrte Auflage. Hamburg 1900. gr. 8 m. 1 Tafel u. 878 Abbildungen. Mark 20.

Askinson, G. W., Die Fabrikation der ätherischen Öle. 3., sehr vermehrte u. verbesserte Auflage. Wien 1900. 8. 256 S. m. 37 Abbildungen. Mark 3.

Biais, Traité d'Analyse chimique qualitative. Paris 1900. 8. Mark 2,50.

Biehringer, J., Einführung in die Stöchiometrie oder die Lehre von der quantitativen

Zusammensetzung der Körper und ihren mit dieser zusammenhängenden Eigenschaften. Mit Rechenbeispielen. Braunschweig 1900. gr. 8. 18 u. 498 S. m. 1 Tafel u. 18 Abbildungen. Mark 9.

Brannt, W. T., India Rubber, Gutta Percha, Balata. London 1900. 8. 352 pg. with 24 illustrations. cloth. Mark 12,80.

Busquet, R., Traité d'Electricité industrielle. 2 volumes. Paris 1900. 8. 1000 pg. av. figures. cart. Mark 8,50.

Cheetham, T. A., Elementary Chemistry, practical and theoretical. 2. year's course. London 1900. 8. 154 pg. cloth. Mark 2,20.

Clerc, L. P., La Chimie du photographe. Volume V; Traitement des résidus; détermination d'un produit photographique non étiqueté; index général. Paris 1900. 8. av. figures. Mark 1,50.

L'ouvrage complet, 5 volumes, 1898—1900. av. figures. M. 7,50.

Coffignal, L., Verres et Emaux. Paris 1900. 8. av. 129 figures. cart. Mark 4,50.

Coffignal, L., Verres et Emaux au point de vue industriel. Paris 1900. 8. 332 pg. av. 129 figures. cart. Mark 4,50.

Delmart, A., Die Stück- und Kammgarnfärberei in ihrem ganzen Umfange. Leipzig 1900. gr. 8. M. Abbildungen und 800 Stück- und 400 Kammgarnmustern. — Lieferung 6. SS. 217—260. Jede Lieferung Mark 3.

Furquim d'Almeida, L., De l'exploidation du Caoutchouc au Brésil. Seringueira, Maniçoba, Mangabeira. Bruxelles 1900. 8. 24 pg. Mark 0,80.

Goupil, P., Tableaux synoptiques pour l'analyse des Engrais et des amendements. Paris 1900. 8. 80 pg. av. figures. cart. Mark 1,50.

— Tableaux synoptiques pour l'analyse des Vins, de la Bière, du Cidre et du Vinaigre. Paris 1900. 8. 80 pg. av. 10 figures. cart. Mark 1,50.

Hardin, W. L., Die Verflüssigung der Gase. Geschichtlich entwickelt. Übersetzt von J. Traube. Stuttgart 1900. gr. 8. 6 u. 184 S. m. 42 Abbildungen. Mark 6.

Hönigswald, R., Zum Begriff der exakten Naturwissenschaft. Eine kritische Studie. 2. Ausgabe. Leipzig 1900. 8. 60 SS. Mark 1.

Horsin-Déon, Traité théorique et pratique de la fabrication du Sucre de betterave. 2. édition, revue, corrigée et considérablement augmentée. 2 volumes. Paris 1900. gr. in-8. 1150 pg. av. 5 planches et 200 figures. Mark 25.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie u. verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig u. H. Kopp. Unter Mitwirkung namhafter Fachgenossen herausgegeben von **G. Bodländer**. Für 1893. Heft III. Braunschweig 1900. gr. 8. SS. 641—960. Mark 10.

Heft I u. II. Mark 20.

Jaubert, G. J., La Garance et l'Indigo. Paris 1900. 8. Mark 2,20.

— Les Parfums comestibles. (Vaniline, safrol, etc.) Paris 1900. 8. 188 pg. Mark 2,20.

Kabrhel, G., Theorie u. Praxis der Trinkwasserbeurteilung. München 1900. 8. 7 u. 234 pg. Leinenband. Mark 5.

La Coux, H. de, L'Eau dans l'industrie. Composition, influences, désordres, remèdes, eaux résiduaires, épuration, analyse. Paris 1900. gr. in-8. 496 pg. av. 135 figures. Mark 13.

Lorentz, H. A., Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung und der Anfangsgründe der analytischen Geometrie. Mit besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse der Studierenden der Naturwissenschaften. Unter Mitwirkung des Verfassers übersetzt von C. G. Schmidt. Leipzig 1900. gr. 8. 7 u. 476 S. mit 118 Figuren. Mark 10.

Margat-l'Huillier, L., Leçons de Chimie (Métalloides). 2. edition. Paris 1900. 8. 5 et 170 pg. av. figures. Mark 1,20.

Moissan, H., Le Fluor et ses composés. Paris 1900. 8. 12 et 397 pg. av. 1 portrait et 21 figures. Mark 13.

Muller, J. A., Précis de Chimie analytique. Paris 1900. 8. av. figures. Mark 2,50.

Nernst, W., Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel u.

der Thermodynamik. 3. Auflage. Stuttgart 1900. gr. 8. 14 und 740 pg. mit 36 Abbildungen. Mark 16.

Perkin, W. H., and **Kipping, F. S.**, Organic Chemistry. New edition. London 1900. 8. 620 pg. cloth. Mark 7,80.

Poulenc, C., Les Nouveautés chimiques pour 1900. Paris 1900. 8. 292 pg. av. 182 figures. Mark 3,50.

Rosenstein, W., Contribution à l'étude des relations entre la constitution chimique et l'action physiologique des dérivés alkylés des Alcaloïdes. Paris 1900. gr. in-8. 79 pg. av. figures.

Trillat, A., L'Industrie chimique en Allemagne. Son organisation scientifique, commerciale, économique. Paris 1900. 8. 500 pg. av. figures. cart. Mark 4,50.

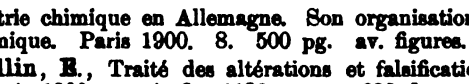
Villiers, A., et **Collin, E.**, Traité des altérations et falsifications des Substances alimentaires. Paris 1900. gr. in-8. 1180 pg. av. 633 figures. Mark 16,50.

Vogel, J. H., Das Acetylen. Wesen und Bedeutung desselben als Beleuchtungsmittel. Halle 1900. 8. Mark 0,60.

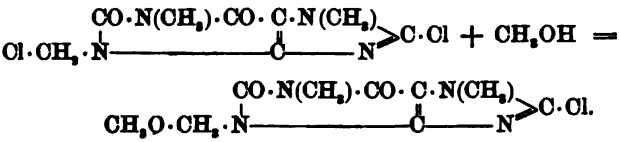
Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

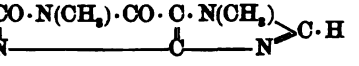
Organische Verbindungen, verschiedene. **C. F. Böhringer & Söhne**, Waldhof bei Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Derivaten des (3¹)-Hydroxycaffeïns.* Die Derivate des (3¹) Hydroxycaffeïns:

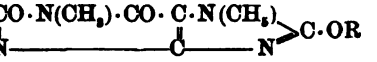


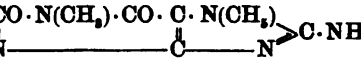
können dargestellt werden, ausgehend von den nach folgender Gleichung aus (3¹,8)-Dichlorcaffeïn (des DRP. 105 050; vgl. **99**. II. 1079) und Alkoholen erhältlichen Monochlorderivaten:



Je nachdem man in diesen Alkoholäthern des (3¹)-Hydroxy-(8)-chlorcaffeïns durch Reduktion oder durch Behandlung mit Alkalialkoholaten oder mit Ammoniak, das Chloratom durch Wasserstoff, Alkoxyl- oder die Amidogruppe ersetzt, erhält man (3¹)-Alkoxycaffeïn (I), (3¹,8)-Dialkoxycaffeïn (II) oder (3¹)-Alkoxy-(8)-aminocaffeïn (III):







(3¹)-Methoxy-(8)-chlorcaffeïn schmilzt bei 129—130°; es giebt mit verdünnter Salpetersäure oder mit Chlorwasser stark die Murexidprobe und l. sich leicht in siedendem W., h. A., Benzol, Aceton, Essigäther, Chlf., ferner l. sich die Substanz in rauchender Salzsäure. Erwärmt man diese Lösung längere Zeit auf dem Wasser-

bade, so tritt Zersetzung ein, indem sich unter Abspaltung von Chlormethyl und Formaldehyd Chlorparaxanthin bildet, welches sich in derben farblosen Primen abscheidet.

(3¹)-Methoxycaffeïn, $C_9H_{12}H_4O_3$, krystallisiert in glänzenden farblosen Prismen oder in feinen verfilzten Nädelchen; F. 121—123°; sublimiert beim höheren Erhitzen teilweise unzersetzt; giebt mit Chlorwasser die Murexidprobe. (3¹)-Methoxycaffeïn ist ll. in k. W., A., Benzol, Aceton, Chlf. und wird am besten aus warmem A. oder siedenden Ligroin umgelöst. Aus der wss. Lsg. wird es durch konzentrierte Alkalilaugen in feinen Nädelchen gefällt. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird (3¹)-Methoxycaffeïn in Paraxanthin übergeführt.

(3¹,8)-Dimethoxycaffeïn, $C_{10}H_{14}N_4O_4$, schmilzt bei 153° und giebt mit verdünnter Salpetersäure oder mit Chlorwasser stark die Murexidprobe. Es ist ll. in h. W., Methyl- und Äthylalkohol, Benzol, k. Aceton, Chlf. und Essigäther. In Alkalien ist es unlöslich, leicht löslich dagegen in konzentrierter Salzsäure, durch welche es rasch verändert wird.

(3¹)-Methoxy-(8)aminocaffeïn, $C_9H_{13}N_5O_2$, bildet bei 253—255° schmelzende Nadeln, l. sich ziemlich leicht beim Kochen mit A. oder W. recht schwer in k. W., k. A., Chlf. und Bzl. Es löst sich leicht in rauchender Salzsäure, wird jedoch wegen der geringen basischen Eigenschaften durch W. aus dieser Lsg. gefällt. (Patentbl. **21**. 868. DRP. 111312. 17/12. 27.)

Aktiengesellschaft für Teer- und Erdölindustrie, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung eines hochprozentigen Anthracens aus Rohanthracen.* Bei dem Verfahren wird das Rohanthracen nach einander mehreren Behandlungen unterworfen. Zunächst wird durch Schmelzen und partielles Krystallisieren ein etwa 45—50 %iges Anthracen hergestellt. Letzteres wird mit Ätzkali bei ca. 260° geschmolzen (vergl. LUNGE, Industrie des Steinkohlentheers **1888**. 272). Dabei bilden sich zwei Schichten, die untere aus flüssigem Carbazolkalium, die obere aus Anthracen. Nachdem die Schichten von einander getrennt wurden, entfernt man aus dem Anthracen die letzten Reste von Phenanthren durch Waschen mit einem Kohlenwasserstoff, insbesondere mit gewöhnlichem Handelsbenzol (von dem etwa 90 % unterhalb 100° übergehen). (Patentbl. **21**. 868. DRP. 111359. 8/4. 99.)

Photographie, Reproduktion. **G. Sternitzki**, Bamberg, *Verfahren zur Herstellung photographischer Bilder mit Metallglanz.* Der bei der physikalischen Entwickelung eines nach dem nassen Kollodiumverfahren hergestellten Bildes das Bild wiedergebende Silberniederschlag besitzt ein stumpfes, graugelbes Aussehen. Dieser Silberniederschlag läfst sich durch Überreiben flächenhaft vereinigen, wodurch er metallischen Glanz erhält; doch reiben sich meistens, und zwar vorzugsweise die schwachbelichteten Teile ab, zuweilen aber das ganze Bild. Durch Pressung wird der metallische Glanz ebenfalls erzielt, und die schwach haftenden Teile werden aufserdem zugleich befestigt. Dabei wird die Lagerung der Silberschicht im Kollodium durch die Konzentration der zur Fällung des Jod-, bezw. Bromsilbers benutzten Lösung bestimmt; so befindet sich der Nd. an der Oberfläche, wenn die zur Fällung dienende Lsg. nur schwach ist. (Patentbl. **21**. 813. DRP. 110716. 16/8. 98.)

Marcel Schoen, Genf, *Herstellung photographischer Bilder mittels diazotierter o-Amidosalicylsäure.* Diazotierte o-Amidosalicyls., sowie deren Substitutionsprodukte, insbesondere die Sulfosäuren, sind lichtempfindlich. Damit getränkte und unter einem Negativ belichtete Papier geben Bilder, die sich durch einfaches Waschen in W. fixieren lassen. Nach Annahme des Erfinders entsteht durch die Belichtung ein Oxazinfarbstoff. (Patentbl. **21**. 886. DRP. 111416. 13/3. 99.)

Pierre Mercier, Paris, *Verfahren zur Herstellung von photographischen Platten und dergl., welche gegen Überexposition unempfindlich sind.* Der Emulsion wird irgend einer der gebräuchlichen Entwickler, zu denen der Erfinder auch Eserin und Apomorphin rechnet, im oxydierten Zustand (so dafs er sein Entwickelungsvermögen verloren hat) zugesetzt. Dieser Zusatz soll bewirken, dafs die Platte bei kurzer ebenso wie bei langer Exposition gleich gute Bilder liefert. (Patentbl. **21**. 886. DRP. 111463. 1/5. 98.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verwendung der Halogensubstitutionsprodukte des Hydrochinons, Brenzcatechins und Pyrogallols als*

photographische Entwickler. Die im Titel genannten Halogensubstitutionsprodukte werden zum Entwickeln des latenten photographischen Bildes verwandt. Sie sollen schneller und mit reicherer Durcharbeitung der Mitteltöne entwickeln als die Muttersubstanzen. (Patentbl. **21**. 886. DRP. 111798. 30/12. 97.)

Elektrochemie. **Oscar Schmidt**, Zürich, *Apparat zur Elektrolyse von Wasser.* Der Apparat, welcher zur elektrolytischen Darst. von Sauerstoff u. Wasserstoff dienen soll, ist nach Art einer Filterpresse gebaut. Er hat den Zweck, das von den Gasströmen mitgerissene W. in die betreffenden Elektrodenräume zurückzuführen, um so eine Ersparnis an dem Elektrolyten herbeizuführen u. einen Verlust an Gas zu vermeiden. (Patentbl. **21**. 956. DRP. 111131. 13/6. 99.)

Metallverbindungen. **A. Wieczorek**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Phosphoreisen aus phosphorsäurehaltigen Eisenschlacken.* Das Verf., um aus phosphorsäurehaltigen Eisenschlacken, insbesondere aus Thomasschlacke, Phosphoreisen herzustellen, beruht auf der Eigenschaft der Kohle, bei hoher Temperatur auf die Erdmetalle der Phosphate carbidbildend einzuwirken. Die Schlacke wird in ähnlicher Weise wie bei der Herst. von Calciumcarbid im elektrischen Ofen mit Kohle erhitzt, wobei der bei der Umwandlung der Erdmetalle in Carbid frei werdende Phosphor sich mit dem Eisen zu Phosphoreisen verbindet. (Patentbl. **21**. 927. DRP. 111639. 2/2. 98.)

Charles Schenck Bradley, Avon, u. **Charles Borrows Jacobs**, East Orange, V. St. A., *Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von Bariumoxyd und Bariumsulfid im elektrischen Ofen* Erhitzt man *Bariumsulfat* mit der geeigneten, nicht zu grofsen Menge Kohle im elektrischen Ofen, so entsteht kein Bariumcarbid, sondern ein Gemenge von etwa 60% *Bariumoxyd* und 40% *Bariumsulfid.* Bei der hohen Temperatur des elektrischen Ofens ist die Affinität des Bariums zu Sauerstoff gröfser als zu Schwefel, es wirkt nämlich das zunächst entstandene Bariumsulfid auf den noch unveränderten Schwerspat unter B. von Bariumoxyd unter Freiwerden von schwefliger Säure ein: $3BaSO_4 + BaS = 4BaO + 4SO_2$. Erhitzt man nicht im elektrischen Ofen, so entsteht nur ein Gemisch aus Bariumsulfid und unverändertem Bariumsulfat. (Patentbl. **21**. 927. DRP. 111667. 16/12. 98.)

Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke-Aktiengesellschaft vorm. W. A. Boese & Co., Berlin, *Verfahren zur Aufarbeitung der verbrauchten wirksamen Masse elektrischer Sammler.* Zur Aufarbeitung der verbrauchten, wirksamen M. elektrischer Sammlerplatten, welche hauptsächlich aus Bleischwamm, Bleisulfat und aus organischen Beimengungen besteht, wird die M., nachdem man dieselbe durch Waschen von freier Schwefelsäure befreit und dann getrocknet hat, mit kohlensaurem Alkali, zwecks Umsetzung des Bleisulfats in Bleicarbonat, digeriert und dann bei einer Temperatur von 350—500° erhitzt.

Hierdurch werden einerseits die beigemengten organischen Stoffe vollkommen oxydiert und andererseits Bleioxyde erhalten, welche entsprechend der verwendeten Rohmasse eine äufserst feine Verteilung aufweisen. (Patentbl. **21**. 956. DRP. 111912. 18/3. 99.)

Chemische Fabrik Marienhütte, Langelsheim a. Harz, *Verfahren zur Aufschliefsung von zink- und bariumhaltigen Bleischlacken.* Die gepulverte Schlacke wird zunächst mit Chlorcalcium oxydierend geschmolzen und das entstandene Chlorbarium ausgelaugt; dann wird der Rückstand mit Schwefelsäure behandelt und mit Chlorcalcium oxydierend schwach geglüht. Hierbei wird die entweichende Salzsäure zur Nebengewinnung von Chlorcalcium über Kalk oder kohlensauren Kalk geleitet, während der Rückstand entweder zur Gewinnung einer konzentrierten Chlorzinklauge ausgelaugt oder der Sublimation zur Gewinnung von Chlorzink unterworfen wird. (Patentbl. **21**. 967. DRP. 112018. 23/6. 99.)

Fritz Projahn, Duisburg, *Verfahren zur Darstellung von Ätzalkalien, alkalischen Erden oder deren Aluminaten.* Zur Darstellung der Ätzalkalien, alkalischen Erden oder deren Aluminate dienen Sulfate, event. unter Zuschlag von thonerdehaltigen Substanzen. Das Verf. beruht auf dem Verhalten von Sulfaten zu gediegenen Me-

tallen bei Glühhitze unter Luftabschluſs. Der chemische Prozeſs verläuft wahrscheinlich im wesentlichen im Rahmen nachstehender Formeln: $Na_2SO_4 + 3Fe = Na_2O + FeS + Fe_2O_3$. Tritt Thonerde hinzu, so entstehen Aluminate: $Al_2O_3 + Na_2SO_4 + 3Fe = 2AlNaO_2 + FeS + Fe_2O_3$, oder auch: $2Al_2O_3 + 3Na_2SO_4 + 9Fe = Al_4Na_6O_9 + 3FeS + 3Fe_2O_3$. Die bei Dunkelrotglut eingeleitete Rk. liefert eine Schmelze, die man mit W. auslaugt; Lauge u. Rückstand werden nach bekannten Verf. weiter verarbeitet. Das Verf. liefert bei Anwendung molekularer Gewichtsverhältnisse fast reine Ätzalkalilaugen. Alle Zwischenprodukte sind verwertbar. (Patentbl. **21**. 985. DRP. 112173. 22/3. 99.)

Brenn- und Leuchtstoffe. **H. Schild**, Bochum, *Verkokungsverfahren insbesondere für Kohlen mit geringer Backfähigkeit.* Die Kohle wird vor dem Verkoken, zweckmäſsig in zerkleinertem Zustand, mit der Abfalllauge von der Sulfitcellulosefabrikation gemischt. Die Menge der hinzuzufügenden Lauge muſs bei jeder Steinkohlensorte besonders ausprobiert werden. Für gewöhnlich nimmt man 10% von der Kohlenmenge.

Durch das Verkoken dieses Gemisches wird der erhaltene Koks in seinem Aschengehalt etwas erhöht, ungefähr um 0,5%. Da der hauptsächlich für die hier in Betracht kommenden Zwecke wirksame Körper in der Lauge nach Angabe des Erfinders *Calciumligninsulfonat* ist, so kann man die Aschengehaltserhöhung vermeiden, indem man den Kalk durch Zusatz eines geeigneten Ammoniaksalzes (z. B. Ammoniumcarbonat, Ammoniumsulfat) aus der Lauge ausfällt. (Patentbl. **21**. 926. DRP. 111757. 30/6. 99.)

Vivian Byam Lewes, Greenwich, *Verfahren zur Herstellung eines Leuchtgases aus Methan enthaltendem Wassergas und Acetylen.* Es ist bisher nicht gelungen, eine wesentliche Erhöhung der geringen Leuchtkraft des Wassergases durch Zusatz von 10, sogar 20% Acetylen herbeizuführen. Versuche ergaben nun, daſs ein Zusatz von Methan zum Wassergasacetylengemisch ein vorzügliches Leuchtgas liefert. Die Herstellung eines solchen Gases erfolgt am besten derart, daſs bei der Erzeugung des Wassergases gleichzeitig mit dem Wasserdampf schwere Kohlenwasserstoffe, z. B. Teer eingeblasen werden; hierdurch entsteht ein Gas, das ungefähr 30% Methan enthalten kann. Alsdann wird das feuchte Gasgemisch durch Calciumcarbid geleitet, wobei nötigenfalls der Acetylengehalt durch eine Zers. des Carbids durch W. gesteigert werden kann. (Patentbl. **21**. 906. DRP. 111000. 20/2. 98.)

John Edward Tenison-Woods und **William Ascroft Byrom**, London, *Verfahren zur Erzeugung von Heizgas.* Eine Reihe mit einander verbundener Retorten wird mit Eisenoxydhydrat beschickt und auf 600° erhitzt. Dann werden Petroleumdämpfe hindurchgetrieben, wodurch das Eisenoxyd reduziert wird. Das aus der letzten Retorte entweichende Kohlenoxydgas wird in einen Behälter geleitet. Nunmehr läſst man Wasserdampf durch die Retorten bei gleicher Temperatur strömen. Hierdurch bildet sich Wasserstoff neben Kohlenwasserstoffen, während das Eisen wieder in Oxyd verwandelt wird. Das Gemisch dieser Gase mit dem vorher erhaltenen Kohlenoxydgas giebt beim Verbrennen sehr hohe Temperaturen. (Patentbl. **21**. 965. DRP. 112191. 10/7. 98.)

Nahrungsmittel. **Carl Dormeyer**, Stettin, *Verfahren zur Gewinnung der Eiweiſsstoffe aus Hefe.* Man erhitzt die Hefe auf etwa 91°, worauf die flüssige M., die aus koaguliertem Eiweiſs und Zellmembranen einerseits und aus einer Lsg. von Extraktivstoffen und phosphorsaurem Kali andererseits besteht, abgepreſst und mit W. ausgelaugt wird. Der von schädlichen Beimengungen befreite, aus koagulierten Eiweiſsstoffen bestehende Rückstand wird nun der Einw. gespannter Wasserdämpfe unterworfen, wodurch die Eiweiſskörper in die nicht koagulierbare Form übergeführt werden. (Patentbl. **21**. 947. DRP. 111915. 18/4. 99.)

Zucker. **Alexander Classen**, Aachen, *Verfahren zur Überführung der Holzfaser in Dextrose.* Zerkleinertes Holz, Sägespäne oder dergl. mengt man mit etwa $^3/_4$ Gewichtsteilen Schwefelsäure von etwa 57° Bé., preſst die erhaltene M. stark zusammen, läſst sie $^1/_2$ Stunde unter dem Druck und zerkleinert und kocht sie $^1/_2$ Stde. mit 4 Tln. W. im offenen Gefäſse. Beim Vermischen der Sägespäne mit der Schwefelsäure entsteht eine mehr oder weniger grün gefärbte M., in welcher sich kein Zucker

nachweisen läfst, beim Pressen geht dieselbe unter Entw. von Wärme in ein dunkles, scheinbar verkohltes Prod. über, welches eine sehr starke Rk. auf Zucker giebt und neben viel Dextrose noch Prodd. enthält, welche zwischen Dextrose u. Dextrin stehen. Beim Kochen mit W. wird die Überführung in Dextrose vollendet, deren Ausbeute etwa 40% vom Holz beträgt. (Patentbl. **21**. 954. DRP. 111868. 15/7. 99.)

Alfred Wohl, Charlottenburg, *Neuerung bei der Abscheidung von Zucker als Bleisaccharat.* Bei der Entzuckerung zuckerhaltiger Lagg., besonders Melasse, durch Bleioxyd oder Bleicarbonat und Alkali (vgl. die Patente 92919, 92921 u. 96544; C. **97**. II. 926 und **98**. II. 458) wird das Bleisaccharat in reiner krystallisierter Form dadurch gewonnen, dafs man das Bleioxyd, bezw. das Bleicarbonat, das Alkali und die Melasselsg. allmählich zusammenbringt, nachdem bereits durch längeres Stehenlassen oder Anregung mittels Krystallen von einer früheren Operation die Krystallisation der alkal. Bleisaccharatlsg. eingeleitet ist. Zur Vorreinigung wird die zuckerhaltige Lsg. mit Bleisaccharat mit oder ohne Zugabe von wenig Alkali auf 80—90° erwärmt, wobei die Raffinose und die Nichtzuckerstoffe gefällt werden, und filtriert. Das Verf. beruht auf der vorübergehenden B. von Kalibleidoppelsaccharaten. Die Entzuckerung ist derart, dafs die Polarisation der Lauge Null beträgt. (Patentbl. **21**. 1008. DRP. 111791. 19/2. 98.)

Jules Henri Lavollay und **Gustave Eugène Bourgoin**, Paris, *Verfahren der Reinigung von Zuckersäften mit Hilfe der Manganate alkalischer Erden und des elektrischen Stromes.* Der Zuckersaft wird nach der ersten Saturation beim Verlassen der Filterpressen mit 0,5—1% Calciummanganat versetzt, auf 60—80° erhitzt und unter Umrühren der Einw. des elektrischen Stromes bei 6—12 Volt Spannung und einer Dichte von 0,2—1 Ampère für 1 qm Elektrodenoberfläche ausgesetzt, wobei, um die Polarisation zu vermindern, die Richtung des Stromes zeitweilig umgekehrt wird, und zwar so lange, bis der Saft eine hellgraue Farbe angenommen hat. Die weitere Reinigung wird durch Zusatz von 1% frisch gefälltem Barium- oder Calciumcarbonat bewirkt. Bei dem Verf. findet ein Kreisprozefs statt, infolge der Rückbildung des verwendeten Calciummanganats. (Patentbl. **21**. 1008. DRP. 112120. 3/6. 98.)

Sprengstoffe. **Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Akt.-Ges.**, Wittenberg. *Verfahren zur Darstellung eines Sicherheitssprengstoffes aus Ammoniaksalpeter und Harz.* Bei den bisherigen Verss., die Wettersicherheit der sogen. Sicherheitssprengstoffe, bei welchen als Sauerstoffträger ausschliefslich Ammoniaksalpeter verwendet wird, durch irgend welche Zusätze zu erhöhen, zeigte sich immer als Übelstand eine Verminderung der Brisanz.

Dieser Übelstand wird nun, bei gleichzeitiger Erhöhung der Wettersicherheit, dadurch beseitigt, dafs einem aus Harz und Ammoniaksalpeter bestehenden Sprengstoff eine im Verhältnis zum Ammoniaksalpeter sehr geringe Menge Kaliumnitrat — z. B. auf 100 Tle. Ammoniaksalpeter 4,5 Tle. Kalisalpeter — zugesetzt wird. (Patentbl. **21**. 980. DRP. 112067. 9/8. 96.)

Feuerwerkerei, Blitzpulver. **York Schwartz**, Hannover, *Verfahren zur Herstellung von rauchschwachen Magnesiumfeuerwerkssätzen.* Zur Herstellung von nicht explosiven, rauchschwachen u. sehr haltbaren Magnesiumfeuerwerkssätzen wird dem fein gepulverten Magnesium wasserfreies Calcium-, Strontium-, Magnesium- oder Bariumsulfat zugesetzt. (Patentbl. **21**. 890. DRP. 111155. 22/12. 98.)

Anstriche, Farben. **Thomas Crisp Sanderson**, Brooklyn, *Verfahren zur Herstellung von Bleiweifs.* Um den Ölüberschufs, sowie die letzten Spuren von W. aus Bleiweifsölmischungen zu entfernen, werden sie gepreſst oder zentrifugiert. (Patentbl. **21**. 934. DRP. 111820. 24/12. 98.)

Herman Edward Stürcke, New-York, *Verfahren zur Verwertung der Calciumcarbonatrückstände bei der Ätzalkalifabrikation.* Um aus den Rückständen, welche sich bei der Ätzalkalifabrikation ergeben, Calciumcarbonat zu gewinnen, unterwirft man den zu dünner Milch geschlämmten Rückstand einer mechanischen Reinigung. Das Carbonat wird als reines, weifses, amorphes und unfühlbares Pulver gewonnen. (Patentbl. **21**. 934. DRP. 111826. 23/3. 98.)

Appretieren, Bleichen, Färben, Zeugdruck. **Heinrich von Niederhäusern**, Rappoltsweiler, Els., *Verfahren zum Fixieren von Thonerde und Türkischrotöl, namentlich für die Türkischrotfärberei.* Man klotzt die Gewebe oder Garne mit einer Mischung von Natriumaluminat und Türkischrotöl (Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsulforicinat), behandelt mit gasförmiger Kohlensäure in einem Behälter, durch welchen man die Kohlensäure leitet, und fällt so Thonerde in dem Türkischrotöl äufserst fein und gleichmäfsig auf dem Stoff verteilt, trocknet, wäscht aus und färbt, wobei entsprechend der feinen Verteilung der Thonerde ein vollkommen gleichmäfsiges Türkischrot erzielt wird. (Patentbl. **21**. 985. DRP. 112141. 7/5. 99.; Zus.-Pat. zu 110680. 7/5. 99. vgl. C. **1900**. II. 296.)

Leder. **John Pullman** und **Edward England Pullman**, London, *Neuerung in der Fabrikation von Leder.* Die Häute werden in eine rotierende Trommel gebracht, in welche nach und nach eine in W. gelöste Mischung von Formaldehyd etc. mit einem alkal. Salz, wie Natriumcarbonat oder Calciumoxyd u. dergl., eingeführt wird. (Patentbl. **21**. 906. DRP. 111408. 24/3. 98.)

Desinfektion. **Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)**, Berlin, *Verfahren zur Desinfektion mittels Formaldehyds.* Statt des bei dem Verf. gemäfs dem älteren Patente verwendeten polymeren Formaldehyds wird hier Formaldehydlösung benutzt. (Patentbl. **21**. 800. DRP. 110710. 26/11. 96.; Zus.-Pat. zu 104236. 13/11. 96., vgl. C. **99**. II. 798.)

Farbstoffe. **Erich Conrad** u. **Edmund von Motesiczky**, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Zwischenprodukten, welche bei der Farbstoffbildung aus aromatischen Diazokörpern und Zuckerarten bei Gegenwart von Alkali auftreten.* Läfst man, ähnlich wie bei dem Verf. des Hauptpatentes, 1 Mol. eines Alkalisalzes einer aromatischen *Diazocarbonsäure* oder *Diazosulfosäure* auf 1 Mol. Zucker bei gewöhnlicher Temperatur in wss. Lsg. bei Ggw. von 2 Mol. Alkali einwirken, so erhält man hell gefärbte Zwischenprodd., welche sich weiter mit Diazokörpern in alkal. Lsg. zu brauchbaren Farbstoffen kondensieren. Man gelangt um so schwerer zu den intensiv gefärbten Endprodd. und um so leichter zu den wenig gefärbten Zwischenprodd., je beständiger der angewendete Diazokörper ist. Man erhält somit die Zwischenprodd. am schwersten mit den einfachen aromatischen Diazokörpern und am leichtesten mit den Diazokörpern, welche neben der Diazogruppe noch stark saure Gruppen, wie die Carbonsäure oder Sulfosäuregruppe, enthalten. Ferner erhält man im allgemeinen bei Ggw. von verhältnismäfsig viel Alkali hauptsächlich die Endprodd., bei Ggw. von wenig Alkali in vorwiegender Menge die Zwischenprodd. Bei Einhaltung von geeigneten Mengen und Konzentrationsverhältnissen kann man je eine dieser Substanzen rein erhalten.

Es wird z. B. 1 Mol. m-diazobenzoësaures Natrium mit 1 Mol. *Glucose* u. 2 Mol. Ätznatron in ungefähr 4 l W. bei etwa 10° zusammengebracht. Nach Beendigung der Stickstoffentwickelung wird das Reaktionsgemisch zum Kochen erhitzt, bis die anfangs dunkle Lauge sich heller zu färben beginnt. Man kühlt darauf ab u. fällt das gebildete bräunlichgelbe Reaktionsprod. mit S. aus, wobei Erwärmung zu vermeiden ist, da sich sonst das Reaktionsprod. teilweise zersetzt. Das erhaltene bräunlichgelbe Pulver reagiert, in Alkali gelöst, mit einem Überschufs von irgend welchen aromatischen Diazosubstanzen unter Stickstoffabspaltung unter B. wasserlöslicher Farbstoffe, die in der gleichen Weise gereinigt werden. (Patentbl. **21**. 904. DRP. 110903; Zus.-Pat. zu 110767 7/5. 98.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Säurefarbstoffen der Diphenylnaphtylmethanreihe.* Das Verfahren des Hauptpatentes wird dahin abgeändert, dafs statt der dort verwendeten Polysulfosäuren der Tetraalkyldiamidodiphenylnaphtylmethane hier die im Naphtalinkern gechlorten Derivate dieser Körper verwendet werden. Das Verf. schliefst sich eng an das des Hauptpatentes an.

Die Farbstoffe aus *Tetramethyldiamidodiphenyl-α-chlornaphtylmethan* (dargestellt aus α-Chlornaphtalin und Tetramethyldiamidobenzhydrol); *Tetraäthyldiamidodiphenyl-α-chlornaphtylmethan* (aus α-Chlornaphtalin und Tetraäthyldiamidobenzhydrol), *Tetramethyldiamidodiphenyl-β-chlornaphtylmethan* (aus β-Chlornaphtalin und Tetramethyldiamidobenzhydrol), *Tetraäthyldiamidodiphenyl-β-chlornaphtylmethan* (aus β-Chlor-

naphtalin und Tetraäthyldiamidobenzhydrol), und aus den Sulfosäuren, welche aus Tetramethyl-(äthyl-)diamidobenzhydrol und Chlornaphtalinmonosulfosäure 1,4 und 1,6 erhalten werden, bilden kupferfarbene, metallisch glänzende Pulver, lösen sich in W. mit grüner Farbe, färben Wolle in saurem Bade grün, und die Färbungen verhalten sich günstig beim Waschen und gegen den Einfluſs von Luft und Licht. (Patentbl. **21**. 904. DRP. 111506 18/5. 99.; Zus.-Pat. zu 108129 8/10. 98.; vgl. C. **1900**. I. 1079.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Abscheidung des bei der Darstellung des Naphtazarins entstehenden Zwischenprodukts.* Die Abscheidung des bei der Darst. des *Naphtazarins* auftretenden Zwischenprod. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **4**. 439) gelingt leicht, indem man die Lsg., die man durch Eingieſsen der Schmelze in Eiswasser erhält, mit Chlorzink versetzt. Das Zwischenprod. fällt aus und stellt getrocknet ein dunkelviolettes Pulver vor, das Zink enthält, also als eine Zink-, bezw. Chlorzinkverb. angesprochen werden muſs. Diese Zinkverb. ist indes unbeständig, beim anhaltenden Waschen mit W. oder schnell beim Erwärmen mit Wasser wird sie zerlegt. Erwärmt man mit W., so erhält man das *Naphtazarinzwischenprodukt* zinkfrei in Form dunkelvioletter, glänzender Kryställchen; in W. schwer mit blauvioletter Färbung l. In konz. Schwefelsäure löst sich die reine Verb. gelbrot, in verd. Schwefelsäure rein blau. Die verd. schwefelsaure Lsg. wird beim Kochen infolge der Naphtazarinbildung rot. Das isolierte Zwischenprod. ist wertvoll für die Gewinnung von Farbstoffen. Beispielsweise entsteht ein violettblauer Farbstoff beim Schmelzen mit Schwefelalkalien, ein anderer blauer Farbstoff bei der Einw. von Oleum. (Patentbl. **21**. 904. DRP. 111683 vom 9/7. 99.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe.* Statt des im Hauptpatent verwendeten Tetrazoditolyls wird Tetrazodiphenyl oder Tetrazodianisol mit einem Molekül Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes 53023 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. R. 53) zu einem Zwischenprod. kombiniert, dieses weiter diazotiert und danach mit 2 Mol. m-Toluylendiamin kombiniert. Der Farbstoff zeichnet sich durch seine Säureechtheit gegenüber dem analog gebauten Farbstoff des Pat. 108215 aus und kann daher für die Zwecke der Halbwollfärberei, wobei häufig Nachfärben der Wolle in saurem Bade erforderlich ist, vorteilhaft verwendet werden. (Patentbl. **21**. 905. DRP. 111744 5/8. 93.; Zus.-Pat. zu 108215 29/7. 93.; vgl. C. **1900**. I. 1056.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe.* Läſst man auf die durch Kondensation gleicher Moleküle Dinitrodichlorbenzol u. p-Amidophenol, bezw. p-Amidophenol-o-sulfosäure erhältlichen Diphenylaminderivate noch ein Molekül Dinitrochlorbenzol oder Nitrochlorbenzolsulfosäuren einwirken, so erhält man nitrierte *p-Phenoxy-o′-p′-dinitrodiphenylamine*, bezw. deren Sulfosäuren. Werden diese Phenoläther mit Schwefel und Schwefelalkali auf 140—180° erhitzt, so entstehen Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle grünschwarz färben. Die erhaltenen Färbungen sind auſserordentlich beständig gegen SS., Alkalien und Seife. Beim Nachbehandeln mit Bichromat u. Schwefelsäure entstehen schöne, bläulichschwarze Töne von hervorragender Seifen-, Chlor- und Schwefelechtheit. *p-Dinitrophenoxy-o′-p′-dinitrodiphenylamin*, aus 1 Mol. p-Oxy-o′-p′-dinitrodiphenylamin und 1 Mol. Dinitrochlorbenzol durch Erhitzen mit wss. Alkali am Rückfluſskühler, bildet zitronengelbe Krystalle, welche in W. unl., in A., Ä., Lg. u. Schwefelkohlenstoff swl. sind, leichter werden sie von h. Chlf., Aceton und Toluol aufgenommen. Aus Eg. umkrystallisiert, erhält man feine, gelbe, konzentrisch gruppierte Nadeln, F. 225°, l. in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe. *p-Dinitrophenoxy-o′-p′-dinitrodiphenylamin-m-sulfosäure* aus 1 Mol. p-Amidophenol-o-sulfosäure und 2 Mol. Dinitrochlorbenzol. Das Reaktionsprod. (Natronsalz) scheidet sich beim Erkalten in hellgelben, äuſserst zarten, goldglänzenden Blättchen ab, l. in h. W. und A.; krystallisieren beim Erkalten wieder aus. Konz. Schwefelsäure l. mit roter Farbe. Aus der wss. Lsg. kann man durch Salzsäure die freie S. in schwach gelb gefärbten, zarten Blättchen fällen, F. 166°. *p-Nitrosulfophenoxy-o′-p′-dinitrodiphenylamin* wird dargestellt aus p-Oxy-o′-p′-dinitrodiphenylamin u. o-Nitrochlorbenzol-p-sulfosäure. (Patentbl. **21**. 934. DRP. 111892. 9/11. 99.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von braunen schwefelhaltigen Farbstoffen aus Polynitroderivaten der Oxydialphylamine.*

Polynitroderivate der *Oxydialphylamine*, welche in beiden Alphylresten Nitrogruppen enthalten, geben beim Erhitzen mit Schwefel u. Schwefelalkalien Farbstoffe, welche Baumwolle dunkelbraun bis gelbbraun färben. Die Polynitroderivate der Oxydialphylamine der erwähnten Konstitution werden entweder durch Kondensation von Dinitrochlorbenzol mit Nitroamidophenolen oder durch Nitrieren der Kondensationsprodd. von Dinitrochlorbenzol mit Amidophenolen oder deren Homologen dargestellt.

Die besonderen Eigenschaften des *Tetranitrooxydiphenylamins* und der anderen Polynitrokörper, sowie der daraus erhältlichen Farbstoffe ergeben sich aus folgender Tabelle:

Ausgangsmaterial				Farbstoff hieraus färbt Baumwolle		
Dinitrochlorbenzol kondensiert mit:	Lösung in:		Schmelzpunkt	direkt	nachchromiert	mit Kupfersalzen u. Chromaten behandelt
	Alkali	Eisessig				
Pikraminsäure	gelbrot	leicht l. gelb	211° C.	kastanienbraun	gelbbraun	rötlich dunkelbraun
p-Amidophenol und nitriert	braunrot	mäfsig l. braun	zersetzen sich, ohne zu schm.	schwarzbraun	hellbraun	schwarzbraun
m-Amidophenol und nitriert	gelbrot	leicht l. rotgelb		gelblichbraun	gelbbraun	gelblichbraun
Amidokresol $NH_2:OH:CH_3$ 1:3:4 nitriert	gelbrot	leicht l. orange		rehbraun	gelbbraun	olivbraun
Amidokresol $NH_2:OH:CH_3$ 1:4:5 nitriert	orange	mäfsig l. gelb		dunkelbraun	kastanienbraun	dunkelbraun
Amidokresol $NH_2:OH:CH_3$ 1:2:5 nitriert	orange	leicht l. gelbrot		gelbbraun	hellbraun	gelbbraun

(Patentbl. **21**. 905. DRP. 111789. 14/6. 99.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Pentaoxyanthrachinondisulfosäuren*. Die in dem Patent 104244 (vgl. C. **99**. II. 923) beschriebenen *Tetraoxyanthrachinondisulfonsäuren* gehen, in konz. Schwefelsäure gel. und mit der zur Einführung einer Hydroxylgruppe berechneten Menge Braunstein oder Salpetersäure behandelt, in *Pentaoxyanthrachinonsulfosäuren* über. Durch Chlorkaliumsalze wird das saure Kaliumsalz der Pentaoxyanthrachinondisulfosäure abgeschieden, das man durch Umkrystallisieren eventuell nochmals reinigen kann.

Das Prod. löst sich ziemlich schwer in k. W., leichter in h. mit roter Farbe, die durch Zusatz von Ammoniak u. Soda intensiver rot, durch Zusatz von festem Alkali rotviolett wird. Ein Überschufs von Alkali fällt die Sulfosäure in roten Flocken aus. In konz. Schwefelsäure löst sich die Sulfosäure mit rotvioletter Farbe. Die Lsg. zeigt rote Fluoreszenz.

Unter genau gleichen Bedingungen kann die *Tetraoxyanthrachinondisulfosäure* aus *Isoanthraflavinsäure* durch dieselben Oxydationsmittel in eine der beschriebenen

isomere Pentaoxyanthrachinondisulfosäure übergeführt werden, welche sehr ähnliche Eigenschaften zeigt.

Die neuen Pentaoxyanthrachinondisulfosäuren sind wertvolle blaue Beizenfarbstoffe, die sich vor den bis jetzt bekannten ähnlichen Farbstoffen durch vollständige Walkechtheit auszeichnen. (Patentbl. **21**. 934. DRP. 111919. 8/5. 98.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Nitro-β_1-diazo-β_2-naphtol-β_3-sulfosäure.* Die Diazoverbindung der im Patent 110369 beschriebenen Nitro-β_1-amido-β_2-naphtol-β_3-sulfosäure läfst sich mit Phenolen und Aminen zu einer Reihe neuer wertvoller Azofarbstoffe vereinigen. Diese zeigen die Eigenschaft, durch eine Nachbehandlung auf der Faser mit Bichromaten vollständig walkecht fixiert zu werden. Die so erhaltenen Färbungen sind hervorragend lichtecht. Bemerkenswert ist die aufserordentliche Gleichmäfsigkeit, mit der die Farbstoffe auf die Faser ziehen. Je nach der Wahl des Einwirkungsobjektes sind die Azoderivate der Nitrodiazonaphtolsulfosäure in Nüance und Löslichkeit verschieden. Besonders schöne violette, bei der Nachchromierung in Grün umschlagende Farbstoffe werden bei Anwendung von Periamidonaphtolsulfosäuren erhalten. Dunkelbraune Farbstoffe entstehen aus den m-Diaminen der Benzolreihe. (Patentbl. **21**. 934. DRP. 111933. 28/10. 99.)

Farbwerk Griesheim a. Main, Noetzel, Istel & Co., Griesheim a. M., *Verfahren zur Darstellung eines braunen Baumwollfarbstoffes aus Oxydinitrodiphenylamin.* Das Verf. des Hauptpatentes 109568 wird dahin abgeändert, dafs man das aus p-Oxy-o_1-p_1-dinitrodiphenylamin und Chlorschwefel entstehende Zwischenprodukt nicht mit Schwefelnatrium erhitzt, sondern mit Alkalilauge zur Trockne dampft. Der Farbstoff ist identisch mit dem des Hauptpatentes. (Patentbl. **21**. 935. DRP. 111950. 24/11. 99.; Zus. zu Pat. 109586. 6/7. 99.; vgl. C. **1900**. II. 298.)

Organische Verbindungen, verschiedene. **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Azoxybenzylidenanilin und seinen Homologen.* Gemäfs Patent 99542 werden p-Nitrobenzylanilin und seine Homologen durch Einw. von Schwefelalkalien in p-Amidobenzylidenverbb. übergeführt, aus denen sich durch Mineralsäuren p-Amidobenzaldehyd abspalten läfst:

$$R\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \longrightarrow R\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2.$$

Behandelt man p-Nitrobenzylanilin oder seine Homologen nicht mit Schwefelalkalien, sondern mit Ätzalkalien in der Wärme, so erhält man ein Zwischenprod., nämlich das *Azoxybenzylidenanilin*, $(R\cdot N:CH\cdot C_6H_4)_2(N_2O)$, F. 167°, bezw. dessen Homologe: *p Azoxybenzyliden-o-toluidin*, F. 185°, *p-Azoxybenzyliden-p-toluidin*, F. 180°, *p-Azoxybenzylidenxylidin*, F. 165°.

Die p-Azoxybenzylidenbasen werden durch verdünnte Mineralsäuren zerlegt in Anilinbasis und *p-Azoxybenzaldehyd;* letzterer krystallisiert aus h. A. in gelblichen, kugeligen Aggregaten vom F. 180°. Die p-Azoxybenzylidenbasen, sowie der Azoxybenzaldehyd sollen Verwendung finden zur Darst. von Farbstoffen der verschiedenen Gruppen, vornehmlich zu Triphenylmethanfarbstoffen. (Patentbl. **21**. 894. DRP. 111384. 15/12. 97.; Zus. zu Pat. 99542. 5/11. 96.; vgl. C. **99**. I. 238.)

Georg Cohn, Görlitz, *Verfahren zur Darstellung von Salolen.* Höhere Salole können erhalten werden, wenn man Salicylsäurephenylester („Salol") mit höheren Phenolen erhitzt. Das niedrigere Phenol wird aus dem Molekül verdrängt. Von technischem Werte ist die Methode besonders dann, wenn man es mit empfindlichen Phenolen zu thun hat, welche die Anwendung der sonst üblichen Kondensationsmittel ($COCl_2$, $POCl_3$ etc.) nicht ertragen, ohne Zers. und Verharzung zu erleiden. Ein weiterer Vorzug des Verf. liegt darin, dafs es gestattet, die Monosalicylsäure zweiwertiger Phenole (z. B. des Resorcins) glatter zu gewinnen, als es bisher möglich war. Die Mengen-, Zeit- und Temperaturverhältnisse können bei der Rk. innerhalb weiter Grenzen schwanken. Die mit Naphtolen und anderen höheren Phenolen erhaltenen Körper krystallisieren meist schon, sobald das freie Phenol durch Dest., durch Waschen mit W. oder durch Wasserdampf entfernt worden ist. Sämtliche Salole werden durch h. Alkalilauge in Salicylsäure und das betreffende Phenol zerlegt.

Nach dem angegebenen Verfahren wurden folgende bisher nicht bekannte Salole erhalten:

Salicyleugenol, $C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4(OH)$, feine Prismen aus A., in dem sie ziemlich schwer l. sind; F. 73°. Die Verb. löst sich in konz. H_2SO_4 mit schön eosinroter Farbe und giebt mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung.

Disalicylhydrochinon, $C_6H_4(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH)_2$, F. 150—151°, krystallisiert aus h. Eg. in charakteristisch gesackten Blättern, die in kochendem A. sehr wenig, in Aceton und h. Eg. reichlich l. sind.

Monosalicylhydrochinon, $C_6H_4(OH)\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH$, weiße Blättchen, in den meisten Solvenzien leicht, in Bzn. swl.; F. 96—98°. Die alkoh. Lsg. wird durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt.

Salicylcarvakrol, $C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH$, sehr dickflüssiges, schwach gefärbtes Öl, das nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Salicylsalicylamid, $C_6H_4(CO\cdot NH_2)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4(OH)$, vielleicht identisch mit *Disalicylamid*, lange, hellgelbe Nadeln aus A. vom F. 203°, die sich, mit Natronlauge übergossen, tief gelb färben und beim Erhitzen mit Alkali in Salicylsäure und Ammoniak zerfallen.

Di-p-kresotinsäureresorcinester, $C_6H_4[O\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)(CH_3)]_2$, feine, kugelförmig gruppierte Nadeln; F. 106—107°; Färbung mit Eisenchlorid grünlich braun, wenig charakteristisch.

Di-p-kresotinsäurehydrochinonester, $C_6H_4[O\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)(CH_3)]_2$, krystallisiert aus Eg. in langen, büschelförmig gruppierten Nadeln vom F. 197—198°, die in Ä. und Aceton schwer, in A. spurenweise l. sind.

p-Kresotinsäure-β-naphtolester, $C_{10}H_7\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)(CH_3)$, schimmernde Blättchen aus A., F. 103—104°; Färbung mit Eisenchlorid violett, schnell in schmutziggrün übergehend; die Verb. ist in Ä., Aceton, Chlf. und Eg. sll. (Patentbl. **21**. 894. DRP. 111656. 31/3. 99.)

B. Bellmas, Berlin, *Verfahren zur Aufschließung von Stärke.* Die Stärke verrührt man mit 1—3%iger S., z. B. 2%iger Schwefelsäure, zu einer ziemlich dicken Milch u. erwärmt diese 12—14 Stdn. auf 50—55,5°, im Durchschnitt 53°. Die Stärke geht hierbei in die lösliche Modifikation über, welche sich durch ihre Löslichkeit in kochendem W., sowie in k. verd. Alkalilauge, z. B. 2%iger Natronlauge von 15°, von ähnlichen Umwandlungsprodd. der Stärke unterscheidet. Die bekannte ähnliche Aufschließung der Stärke mit 7½—15%ig. S. bei 40° erforderte zur Vollendung der Rk. 3 Tage Zeit, und es ging auch viel Stärke in Form von Dextrin und Zucker in Lsg. Die aufgeschlossene Stärke wird mit W. ausgewaschen, zentrifugiert und getrocknet. (Patentbl. **21**. 924. DRP. 110957. 22/4. 97.)

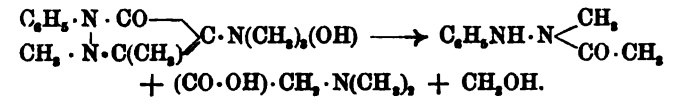
Emil Fischer, Berlin, *Darstellung einer 3-Methylharnsäure.* Die in Pat. 91811 beschriebene Monomethylharnsäure (aus Harnsäure durch Einw. von Halogenalkyl auf die wss. alkal. Lsg.) ist identisch mit der von HILL und MABERY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 370) beschriebenen α-Methylharnsäure. Sie enthält das Methyl am Stickstoffatom (3) (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 461).

Es wird eine neue Methylharnsäure erhalten, wenn man die Harnsäure unter anderen Bedingungen als gemäß Pat. 91811 methyliert. Wenn man auf 1 Mol. Harnsäure nur 1 Mol. (statt 2 Mol.) Alkali anwendet und bei Ggw. von Alkaliacetat methyliert, so erhält man eine 3-Methylharnsäure, die sich von den bekannten Monomethylharnsäuren durch Löslichkeit, Krystallform etc. scharf unterscheidet.

Zur völligen Reinigung wird sie am besten in das Kalisalz verwandelt, das in langen, asbestartig verfilzten Nadeln krystallisiert. — Aus dem Kalisalz wird die neue 3-Methylharnsäure durch Mineralsäuren abgeschieden und nach Lösen in sd. W. in völlig reinem Zustande erhalten.

Die S. löst sich in 570—600 Tln. sd. W. u. krystallisiert scharf mit 1 Mol. W., welches beim längeren Erhitzen auf 120° entweicht; sie unterscheidet sich hierdurch von der bis jetzt bekannten 3-Methylharnsäure, die zur Lsg. 250 Tle. sd. W. benötigt und nach dem Trocknen bei 100° noch ½ Mol. W. enthält. (Patentbl. **21**. 927. DRP. 111668. 20/6. 99.; Zus. zu DRP. 91811; vgl. C. **97**. II. 158.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 4-Dimethylamidophenyldimethylpyrazolon.* Erwärmt man die Salze des *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamidopyrazolonmethylhydroxyds* mit Alkalien, so wird die Base in Acetylphenylmethylhydrazin und Dimethylglykokoll gespalten:

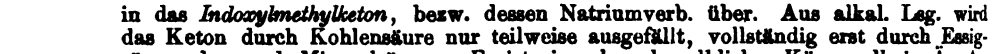


Die Salze werden beim Erhitzen in wss. oder alkoh. Lsg. anders gespalten als die freie Base, sie zerfallen nämlich glatt in Methylalkohol und die tertiäre Base.

Dieses Verhalten ermöglicht, daſs beim Methylieren des entsprechenden Amidopyrazolons gemäſs Patent 90959 (vergl. C. **97**. I. 1006) als Nebenprod. entstehende Dimethylamidophenyldimethylpyrazolonmethyljodid in die tertiäre Base umzuwandeln.

Das Verf. wurde ausgeführt mit dem Jodid, Sulfat, Acetat, Formiat, Tartrat, Benzoat und Benzolsulfonat. (Patentbl. **21**. 927. DRP. 111724. 16/8. 99.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Indoxylmethylketon.* Die aus Anthranilsäureestern u. Halogenaceton erhältlichen *Acetonylanthranilsäureester* reagieren mit Natriumalkoholat oder metallischem Natrium analog wie die neutralen Ester der Phenylglycin-o-carbonsäure bei den durch Patent 105495 (vergl. C. **1900**. I. 272) geschützten Verf. zur Darst. von Indoxylcarbonsäureestern. Sie gehen dabei gemäſs der Gleichung:



in das *Indoxylmethylketon*, bezw. dessen Natriumverb. über. Aus alkal. Lsg. wird das Keton durch Kohlensäure nur teilweise ausgefällt, vollständig erst durch Essigsäure oder verd. Mineralsäuren. Es ist ein schwach gelblicher Körper, ll. in Ä., A., Bzl., swl. in Chlf. Beim Erhitzen mit Ätzalkali entsteht eine gelbe Schmelze, deren wss. Lsg. an der Luft Indigo ausscheidet. In konz. Schwefelsäure löst sich das Indoxylmethylketon mit gelber Farbe, die beim Erwärmen unter Indigobildung in Blau übergeht. Liefert als Keton mit Phenylhydrazin ein Hydrazon u. spaltet beim Erwärmen mit alkal. Hypochlorit Chlf. ab.

Das Indoxylmethylketon ist wegen seiner leichten Überführbarkeit in Indigo für die Darst. dieses Farbstoffes von Wichtigkeit. (Patentbl. **21**. 927. DRP. 111890. 29/6. 98.)

Neue Patente.*)

Kl. 12 i. Nr. 112483 vom 24/5. 99. [1/8. 1900].

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Salzen der hydroschwefligen Säure in fester Form.* Es war bisher nicht möglich, das *Natriumhydrosulfit* aus seinen Lösungen durch Alkohol abzuscheiden (vgl. A. Bernthsen, Liebig's Ann. **208**. 164 ff.). Sättigt man aber nicht zu verdd. Lsgg. von Salzen der hydroschwefligen S., z. B. Natriumhydrosulfitlsgg. oder Ammoniumhydrosulfitlsgg. etc., mit Kochsalz, so erhält man eine reichliche Krystallisation von Hydrosulfit. Führt man das Aussalzen bei höherer Temperatur, z. B. bei 50—60°, aus, so erfolgt beim Abkühlen die Abscheidung der Krystalle in derber Form. Das Hydrosulfit wird mittels Filterpresse abfiltriert und unter möglichstem Luftabschluſs getrocknet.

Kl. 12 o. Nr. 113239 vom 8/3. 99. [26/7. 1900].

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäuredimethylester.* Ähnlich der von Villiers (Bull. Soc. Chim. Paris **34**. 26) beschriebenen Darst. des Schwefelsäurediäthylesters wird der *Schwefelsäuredimethylester* dadurch gewonnen, daſs man rauchende Schwefelsäure auf Methylalkohol bei mittlerer Temperatur einwirken läſst und das Reaktionsgemisch im

*) Vgl. Seite 462 u. 510.

Vakuum der Dest. unterwirft. Während nach VILLIERS aus 200 g Äthylalkohol nur 30 g Diäthylsulfat erhalten werden, liefert dieselbe Menge Methylalkohol 260 g Dimethylester.

Der nunmehr leicht zugängliche Schwefelsäuredimethylester soll infolge seines hohen Kp. (188°) besonders geeignet zu Methylierungen sein.

Kl. 12 p. Nr. 113 163 vom 23/3. 99. [31/7. 1900].

Kalle & Co., Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Phenyldihydrochinazolin (Orexin).* Bisher erfolgte die Darst. des Phenyldihydrochinazolins (Orexin, DRP. 51 712; Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. Ref. 530), sowie einzelner seiner Derivate in der Weise, daſs die aus dem o-Nitrobenzylchlorid und den Aminen dargestellten Anilide durch Kochen mit Ameisensäure in die Formylverbb. übergeführt und hierauf reduziert wurden. Gleichzeitig mit der Reduktion trat dann die Ringschlieſsung ein. Die Darst. des Orexins gelingt nun auch, vom o-Amidobenzylalkohol ausgehend, wenn man auf denselben Formanilid einwirken läſst:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}NH_2\\CH_2\cdot OH\end{matrix} \quad \begin{matrix}H\cdot(CO)\\H\end{matrix}\rangle NC_6H_5 \longrightarrow C_6H_4\langle\begin{matrix}N:CH\\CH_2\end{matrix}\rangle NC_6H_5.$$

Es ist nicht notwendig, fertiges Formanilid zu verwenden, es genügt vielmehr, den o-Amidobenzylalkohol mit Ameisensäure und Anilin oder o-Amidobenzylalkohol mit ameisensauren Salzen und salzsaurem Anilin unter geeigneten Bedingungen zu kondensieren. Die Rk. wird zweckmäſsig bei 100—130° und unter Verwendung der üblichen Wasserentziehungsmittel (z. B. Kaliumbisulfat, salzsaures Anilin etc.) ausgeführt.

Kl. 12 p. Nr. 113 240 vom 16/2. 98. [6/8. 1900].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Diacetylindoxyl und Derivaten.* Durch Verschmelzen von Phenylglycin u. dessen Derivaten, z. B. Phenylglycin-o-carbonsäure (siehe z. B. die Patentschriften 54 626, 56 273; Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. Ref. 380 u. 498) mit Alkalien bei hohen Temperaturen entstehen bekanntlich Leukokörper der Indigogruppe. Die Synthese von Indigoleukokörpern läſst sich nun auch mit Hilfe eines ganz gelinde wirkenden Kondensationsmittels und bereits bei niederen Temperaturen bewerkstelligen, wenn man die Salze der Phenylglycin-o-carbonsäure oder ein Gemenge der S. mit Acetaten oder anderen die Salzbildung ermöglichenden Mitteln der Einw. von Essigsäureanhydrid unterwirft; es tritt bereits unter 100°, schneller bei Siedetemperatur des Essigsäureanhydrids unter B. von *Diacetylindoxyl*, W.- u. CO_2-Abspaltung im Sinne folgender Gleichung ein:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}NH\cdot CH_2\cdot COONa\\CO\cdot ONa\end{matrix}\rangle + 3(CH_3\cdot CO)_2O =$$

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}N\cdot(CO\cdot CH_3)\\C(O\cdot CO\cdot CH_3)\end{matrix}\rangle CH + CO_2 + 2CH_3\cdot CO\cdot ONa + 2CH_3\cdot CO\cdot OH.$$

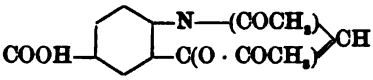
Das Diacetylindoxyl krystallisiert aus A. in farblosen, breiten Nadeln, F. 82°; swl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln wie A., Ä. und Aceton. Wird von verd. NaOH in der Kälte schwer angegriffen, leichter beim Erwärmen, wobei unter Abspaltung der Acetylgruppen eine Lsg. von Indoxylnatrium entsteht, aus der in bekannter Weise *Indigo* abgeschieden werden kann.

Bei der Darst. des Diacetylindoxyls läſst sich an Stelle der Salze der Phenylglycin-o-carbonsäure auch die freie S. verwenden. In diesem Falle setzt man dem Essigsäureanhydrid trockenes essigsaures Na hinzu.

Auch kann statt der Phenylglycin-o-carbonsäure direkt die durch Oxydation des Acetyl-o-tolylglycins nach dem in der Patentschrift 102 893 (C. **99**. II. 462) beschriebenen Verf. erhältliche Acetylverb. benutzt werden. Bei Benutzung anderer Acidylverbb. der Phenylglycino-carbonsäure, wie z. B. der *Benzoylphenylglycin-o-carbonsäure*, F. 197°, erhält man ebenfalls das Diacetylindoxyl, indem während der Reaktion der Säurerest abgespalten und durch die Acetylgruppe ersetzt wird.

Ein substituiertes Diacetylindoxyl wird dargestellt aus der *Acetylphenylglycin-*

o-p-dicarbonsäure, $C_6H_2(COOH)_2^{3,4}(N[COCH_3][CH_2 \cdot COOH])$, welche durch Oxydation des aus m-Xylidin in üblicher Weise darstellbaren *Acetylxylylglycins* erhalten wird, und einen in h. W. sl., in den organischen Lösungsmitteln, wie Ä., swl. über 270° unter Zers. schmelzenden Körper darstellt.



Die *Diacetylindoxyl-p-carbonsäure* (nebenstehende Formel) bildet eine schwach gelb gefärbte krystallinische M., swl. in W., A. und Ä., leichter in h. Eg., scheidet sich aus letzterem in Form sandiger Krystalle aus. F. 250° unter Zers. Liefert beim Erwärmen mit Sodalsg. die intensiv blaue Färbung der Indigodicarbonsäurelsgg.

Kl. 22 e. Nr. 109 319 vom 16/5. 99. [26/7. 1900]. (Zus. zu DRP. 105 569 vom 6/8. 98. [vgl. C. **1900**. I. 381].)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indigo.* Bei dem durch DRP. 105 569 geschützten Verf. werden Leukoverbb. des Indigos dargestellt durch Verschmelzen von Anthranilsäure mit Polyhydroxylverbb. der Fettreihe u. Ätzalkalien. Es ist nun gelungen, hierbei Zwischenprodd. darzustellen, welche den Charakter von Amidosäuren haben; bei Verwendung von Glycerin oder Mannit besteht das Zwischenprod. wesentlich aus *Phenylglycino-carbonsäure*. Man erhitzt das Gemisch von Anthranilsäure, Polyhydroxylverb. der Fettreihe und Alkali anstatt bis zur B. der Indigoleukokörper nur bis zum Eintritt einer durch Gasentw. charakterisierten Rk. Die so gewonnene Amidosäure wird in isolierter Form oder direkt im Reaktionsgemisch entweder gemäfs dem Verf. der Patente 56 273, 63 310 u. 85 071 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. R. 498; **25**. R. 833; **29**. R. 250) durch höheres Erhitzen event. mit weiterem Alkali oder nach Darst. eines trockenen neutralen Alkalisalzes unter Benutzung des durch DRP. 113 240 (s. oben) geschützten Verf. durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid u. darauf folgende Verseifung des so erhaltenen Produkts in Indigoleukokörper u. weiterhin in Indigo übergeführt. Die Abscheidung der Zwischenkörper ist für die Indigofabrikation von Bedeutung, weil dadurch Nebenprodd. entfernt werden, welche späterhin den glatten Verlauf der Rk. hindern könnten. Zudem gestattet sie die Überführung dieser Zwischenprodd. in Indigo, bezw. Leukokörper auch noch durch andere Mittel als Ätzalkali zu bewirken, z. B. durch Essigsäureanhydrid.

Kl. 22 d. Nr. 113 332 vom 13/5. 97. [31/7. 1900]. (Zus. zu DRP. 113 195 vom 10/4. 97. [vgl. C. S. 552].)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung blauer Baumwollfarbstoffe.* Statt der bei dem Verf. des Hauptpatentes benutzten Rohschmelzen werden hier die nach dem Verf. des DRP. 95 918 (vgl. C. **98**. II. 688) aus Peridioxynaphtalinsulfosäuren erhaltenen Rohschmelzen mit w. W. so lange ausgelaugt, bis der in denselben enthaltene leichter lösliche Bestandteil vollkommen in Lsg. gegangen ist, darauf aus den vereinigten Filtraten die Farbstoffe in geeigneter Weise, z. B. durch Fällen mit Kochsalz oder Chlorzinklsgg. isoliert. Es werden so verarbeitet die Rohschmelzen, welche z. B. durch Erhitzen von *α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α_2-β_1-disulfosäure*, *α_1-α_4-Dioxynaphtalin-β_2-β_3-disulfosäure*, *α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure* etc. mit Schwefel und Schwefelalkalien entstehen. In ätzalkalischem h. Bade färben die Farbstoffe direkt blau, in kochendem Bade unter Zusatz von Reduktionsmitteln (wie Traubenzucker und Soda, Schwefelalkali etc.), sowie in k. Bade ebenfalls bei Anwesenheit von reduzierenden Substanzen (wie Schwefelalkali) fixiert sich der Farbstoff zunächst mit gelbbrauner Farbe, die langsam beim Hängenlassen der gefärbten Ware an der Luft, momentan beim Spülen in ein alsdann alkali- und lichtechtes Blau übergeht.

Kl. 22 g. Nr. 113 242 vom 15/6. 97. [26/7. 1900].

Dr. H. Loesner, Leipzig-Lindenau, *Verfahren zur Herstellung wetterbeständiger Farben.* Einem trocknenden Öl wird ein trockenes Gemisch von Cement u. Kieselsäure mit und ohne Farbkörper zugesetzt. Der Anstrich mit der Cementkieselsäurefarbe soll nicht nur wasserdicht, sondern auch luft- und dampfdicht sein.

Schlufs der Redaktion: den 20. August 1900.

Namenregister.

Altschul, J. 590.
Angeli, A. 563.
Angelico, F. 563. 573.
Ark, H. H. van 581. 582.
Bamberger, E. 564.
Barbier, P. 573.
Barnes, B. 583.
Bechhold, J. 587.
Bentley, W. B. 565.
Boeris, G. 574.
Bourcet, P. 588.
Boy-Esens, J. 587.
Brochet, A. 553. 556.
Buell, W. H. 584.
Chikashigé, M. 581.
Clauss 569.
Cohnheim, O. 584.
Conrady, A. 596.
Czadek, O. v. 591.
Debierne, A. 557.
Demarçay, E. 557.
Derby, J. H. 559.
Dünnenberger, E. 590.
Dustin, G. K. 584.
Fabris, G. 595.
Faktor, F. 594.
Fehlhaber, F. 571.
Fernbach, A. 586.
Fertig, E. 580.
Filippi, E. 588.
Franklin, E. C. 553.
Friedl, A. 564.
Gaebler, C. 597.
Gautier, A. 588.
Gerock, J. E. 597.
Gordin, H. M. 599.
Gray, H. Le B. 584.
Hanow, H. 600.
Hartwich, C. 590.
Hédon, E. 587.
Heffter, A. 576.
Henriques, R. 593.
Heraeus, W. C. 599.
Herold, W. 580.
Herzig, J. 565.
Hilger, A. 576. 597.
Hill, H. B. 560.
Hofmann, K. A. 557.
Howe, J. L. 553.
Hubert, L. 586.
Jackson, C. L. 559.
Kornauth, K. 591.
Kosaroff, P. 586.
Koydl, T. 600.
Kraemer, G. 601.
Kraus, C. A. 553.
Krieger, H. 584.
Kritzler, H. 585.
Kuhara, M. 581.
Labourasse, G. 586.
Lachman, A. 560. 602.
Lang, v. 565.
Langkopf, O. 596. 597.
Lepetit, R. 601.
Limpricht, H. 569. 570. 571.
Lövinson, O. 586.
Lührig, H. 587.
Lüttringhaus, A. 578. 579.
Lutzau, G. v. 562.
Martinotti, F. 593.
Massol, G. 568. 569.
Mayer, O. 593.
Mennicke, H. 594.
Meyer, R. 562. 575.
Meyer, T. 599.
Mitchell, L. 584.
Moerk, F. X. 593.
Möller, H. J. 589.
Motolese, F. 588.
North, H. A. 584.
Paderi, C. 588.
Petit, P. 586.
Pintus, A. S. 596.
Pollak, J. 565.
Pomeranz, C. 554.
Richtmann, W. O. 589.
Rohm, K. 565.
Roozeboom, H. W. B. 555.
Ruggeri, R. 598.
Rügheimer, L. 571. 573.
Samtleben, A. 601.
Schmidt, E. 581.
Schneider, M. 594.
Seyewetz, A. 575.
Sjollema, B. 592.
Stassano, H. 587.
Stobbe, H. 561.
Stöckl, K. 555.
Streintz, F. 553.
Süfs, P. 596.
Szanecki, J. 575.
Tafel, J. 553.
Thoms, H. 574.
Tingle, A. 563.
Tortelli, M. 598.
Tschirch, A. 585.
Uhlenhuth, R. 556.
Vámossy, Z. v. 589.
Vanino, L. 555.
Virchow, C. 591.
Wedekind, E. 555. 561.
Weinland, R. F. 556.
Wheeler, H. L. 583.
Windisch, R. 592.
Wislicenus, W. 566.
Wolff, L. 576. 578. 579. 580.
Woltersdorf, A. H. 589.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

„Der neben der Klassenzahl angegebene Buchstabe bezeichnet die durch die neue Klasseneinteilung vom 1. Juni d. J. ab eingeführte Unterklasse, zu welcher die Anmeldung gehört."

Klasse: 27. August 1900.

4a. C. 8979. **Bunsenbrenner mit verstellbarem Mischrohr.** Compagnie Universelle d'Acétylène, Paris. 18/4. 1900.

12q. F. 12482. **Chinoimide,** Verfahren zur Darstellung von — der Anthracenreihe. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 4/10. 99.

22a. C. 8748. **Monoazofarbstoffe,** Verfahren zur Darstellung beizenziehender — aus diazotierter $\beta_1\beta_2$-Amidonaphtoldisulfosäure. Leopold Cassella & Co., Fankfurt a. M. 10/1. 1900.

30. August 1900.

12p. K. 18628. **Morphoxylessigsäure,** Verfahren zur Darstellung von —. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 27/9. 99.

12q. W. 15329. **Nitrophenole aus Nitrokohlenwasserstoffen,** Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Dr. Alfred Wohl, Charlottenburg. 7/7. 99.

Klasse:

21b. K. 19101. **Sammlerelektrode.** Knickerbocker Trust Company, New York. 13/6. 99.

22a. F. 11795. **Monoazofarbstoffe,** Verfahren zur Darstellung von — aus $\alpha_1\alpha_2$-Nitronaphtylaminsulfosäure. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 13/4. 99.

22b. A. 6915. **Farbstoff,** Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direkt färbenden —. Aktien-Gesellschaft f. Anilin-Fabrikat., Berlin. 29/1. 1900.

22h. M. 17130. **Lederlack,** Verfahren zur Herstellung eines geschmeidig bleibenden —. Georg Leopold Mohr, Darmstadt. 12/8. 99.

32b. Z. 2854. **Lüsterfarben,** Verfahren zur Herstellung goldhaltiger — für Glas u. dgl. Dr. Ludwig Ziegenbruch, Darmstadt. 22/8. 99.

39b. A. 6896. **Kautschuk,** Verfahren zur Gewinnung von — aus Pflanzenteilen. A. L. Arnaud, A. L. Godefroy-Lebeuf, A. V. L. Verneuil und A. M. G. Wehry, Paris. 20/1. 1900.

Alleinige Inseraten-Annahme bei **Rudolf Mosse** Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

Nahrungsmittel-Branche!

Tüchtiger Mann, erfahren in Extractbereitung und Condensirung von Lebensmitteln und Getränken in Pulverform findet Lebensstellung **event.** als Associé. Offerten sub **K. F. 8546** an **Rudolf Mosse, Köln.** = Strengste Discretion. =

6 Stck. Gährbottiche aus Eichenholz

mit 35 hl Inhalt, nur wenig gebraucht, vorzüglich erhalten, sind veränderungshalber sehr preiswerth zu verkaufen. Reflectanten erfahren Näheres sub **L. V. 3514 Rudolf Mosse, Leipzig.**

= Caseïn =

mehrere Qualitäten besonders preiswerth **D. Müller & Co., Hamburg.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross -8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 ℳ.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Werthigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Lager-Cataloge: Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.

= Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franko gesandt. =

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 11.
S. 617—656.

Chemisches Central-Blatt.

1900. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in **Leipzig**, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauer in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Haepcke in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. Edwin A. Hill, Über ein Registriersystem der chemischen Litteratur, welches von der Klassifizierungsabteilung im Patentamt der Vereinigten Staaten angenommen ist 617. — J. Precht, Zur Theorie der photographischen Entwickelung 617. — J. Precht und W. Strecker, Silberkeimwirkung beim Entwickelungsvorgang 617. — Vl. v. Türin, Über den Betrag, um welchen die Wechselwirkungen der Ionenladungen den osmotischen Druck vermindern 618. — Alexander Findlay, Theorie der fraktionierten Fällung von Neutralsalzen etc. 618. — W. Nernst, Zur Frage nach der Hydratation gelöster Substanzen 619. — H. Lotmar, Zur Frage nach der Hydratation gelöster Substanzen 619. — C. C. Garrard u. E. Oppermann, Zur Frage nach der Hydratation gelöster Substanzen 620.

Anorganische Chemie. F. D. Chattaway, Die Zusammensetzung des Stickstoffjodids 620. — F. D. Chattaway und K. J. P. Orton, Die Einwirkung von Licht auf Stickstoffjodid 621. — E. T. Allen, Bemerkungen über das Aluminiumhydroxyd 621. — Frederick P. Power und Frank Shedden, Die Zusammensetzung und Bestimmung von Ceroxalat 621. — E. Heyn, Eisen und Wasserstoff 621. — W. Ostwald, Vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds etc. 622. — A. Miolati und I. Bellucci, Über die Pentachlorplatinsäure 623.

Organische Chemie. William Jackson Pope und Stanley John Peachey, Optisch-aktive Schwefelverbb. 623. — G. Ponzio, Umwandlung der Ketone in α-Diketone 624; Acetyldioxime der α-Diketone 624. — J. N. Collie u. B. D. Steele, Über Dimethyldiacetylaceton etc. 624. — J. N. Collie, Dehydracetsäure 625. — Martha Annie Whiteley, Über das Oxim des Mesoxamids etc. 625. — F. W. Tunnicliffe und Otto Rosenheim, Zur Kenntnis der Harnsäuresalze 626. — Henry E. Armstrong, Phenylacetylchloramin etc. 626. — Walther Borsche, Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf alkalische Nitrosophenollösungen 626. — Giovanni Ortoleva, Neue Bereitungsweise der Jodoso- und Jododerivate 628. — E. Richard, Über einige Wismutphenolverbb. 629. — C. Maselli, Synthese des Oxymethylbenzoylsulfinids 629. — Siegfried Ruhemann u. Fred. Beddow, Kondensation von Phenolen mit Estern der Acetylenreihe 630. — Wl. Markownikow und Wl. Tscherdynzew, Aus dem Gebiet der cyklischen Verbb. 630. — Wl. Markownikow, Über einige sekundäre Derivate des Heptanaphtens 630; Oxydation cyklischer Verbb. 631. — O. Wallach, Zur Kenntnis der Terpene etc. 631. — Arthur Lapworth, Derivate des

Cyancamphers etc. 634. — Max Bamberger und Emil Vischner, Zur Kenntnis der Überwallungsharze 635. — W. S. Mills, Über Diphenyl- und Dialphyläthylendiamin, deren Nitroderivate, Nitrate und Merkurichloride 635. — R. Oliveri Tortorici, Unterss. in der Pyrongruppe 635. — S. B. Schryver u. F. H. Lees, Unterss. über Morphin 635. — Zd. H. Skraup, Zur Konstitution des β-Isocinchonins 635. — Zd. H. Skraup u. R. Zwerger, Über α- und β-Isocinchonin 636. — D. Hardin, Bildungsreaktionen des Safranins 637.

Physiologische Chemie. Max Bamberger und Anton Landsiedl, Erythrit in Trentepohlia Jolithus 637. — W. P. H. van den Driefsen Mareeuw, Zur Kenntnis des Maripafettes 637. — A. B. Griffiths, Farbstoff von Echinus esculentus 638; Zusammensetzung der Aschen einiger Medizinalpflanzen 638. — W. Palladin, Produktion im Magensaft unlöslicher Eiweifsstoffe 638. — A. Oswald, Physiologisch-chemische Unterss. über die Schilddrüse 639. — E. Pflüger, Über die Resorption künstlich gefärbter Fette 639. — Max Gruber, Über den Einfluſs des Wassers etc. auf den Stoffwechsel 639.

Gärungschemie und Bakteriologie. J. Sarthou, Eigenschaften der Schinoxydase 640. — P. Carles, Baldrian und Oxydase 640. — Martin Hahn und Ludwig Geret, Über das Hefeendotrypsin 641. — G. Malfitano, Die Bakteriolyse des Milzbrandbacillus 641. — Czaplewski, Über Wohnungsdesinfection mit Formaldehyd 642.

Agrikulturchemie. Paul Hellström, Wirkung des animalischen Düngers auf Moorböden 642. — Br. Tacke, H. Immendorf, A. Salfeld und Fr. Wolff, Wirkung von gebranntem Kalk etc. auf Sandboden 642. — H. Minssen u. Br. Tacke, Löslichkeit der Phosphorsäure im Hochmoorboden 642. — K. Kittlausz, Einwirkung der Kupfervitriolbeize auf die Keimkraft des Saatgetreides 643.

Analytische Chemie. A. P. van Gelder, Bemerkungen zur Analyse von Salpetersäure und gemischter Säure 643. — Fred Ibbotson und Harry Brearley, Die Bestimmung des Phosphors im Stahl 643. — H. N. Morse und D. W. Horn, Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Bariumborate 643. — A. G. MacKenna, Analyse von Chrom- und Wolframstahl 644. — Thomas Moore, Trennung und Bestimmung kleiner Quantitäten von Kobalt bei Gegenwart von Nickel 644; Bestimmung von Kobalt in Erzen aus Neukaledonien 645. — P. Cazeneuve, Das Diphenylcarbazid, ein sehr empfindliches Reagens auf einige Metallverbb. 645. — J. Ferreira da Silva, Über eine Fehlerquelle beim Nachweis der Salicylsäure im Wein 645. — Dioscoride Vitali, Beitrag zum chemisch-toxikologischen Studium des Sulfonals etc. 646. — William Cormack, Bestimmung des Furfurals 647. — E. Salkowski, Erwiderung 647. — E. Pflüger, Die Methode der quantitativen Glykogenbestimmung von Pflüger-Nerking ist im Virchow'schen Jahresbericht für 1899 falsch dargestellt. Eine Verwahrung 647. — A. Bellocq, Bestimmung der Harnsäure 647. — Karl Thaeter, Schlufsbemerkungen über die quantitative Bestimmung des Santonins 647. — O. H. Klein und S. F. Peckham, Cementprüfung. Auszug 648.

Bibliographie 648. — **Patente** 649. — **Neue Patente** 653.

Namenregister.

Allen, E. T. 621.
Armstrong, H. E. 626.
Bamberger, M. 635. 637.
Beddow, F. 630.
Bellocq, A. 647.
Bellucci, I. 623.
Borsche, W. 626.
Brearley, H. 643.
Carles, P. 640.
Cazeneuve, P. 645.
Chattaway, F. D. 620. 621.
Collie, J. N. 624. 625.
Copony, H. 635.
Cormack, W. 647.
Czaplewski 642.
Findlay, A. 618.
Fresenius, L. 633.
Garrard, C. C. 620.
Gelder, A. P. van 643.
Geret, L. 641.
Griffiths, A. B. 638.
Gruber, M. 639.
Hahn, M. 641.
Hardin, D. 637.
Hellström, P. 642.
Heyn, E. 621.
Hill, E. A. 617.
Horn, D. W. 643.
Ibbotson, F. 643.
Immendorf, H. 642.
Kittlausz, K. 643.
Klein, O. H. 648.
Landsiedl, A. 637.
Lapworth, A. 634.
Lees, F. H. 635.
Lotmar, H. 619.
Mac Kenna, A. G. 644.
Malfitano, G. 641.
Mareeuw, W. P. H. van den Driefsen 637.
Markownikow, W. 630. 631.
Maselli, C. 629.
Medanich, G. 635.
Mills, W. S. 635.
Minssen, H. 642.
Miolati, A. 623.
Moore, T. 644. 645.
Morse, H. N. 643.
Nernst, W. 619.
Oppermann, E. 620.
Ortoleva, G. 628.
Orton, K. J. P. 621.
Ostwald, W. 622.
Oswald, A. 639.
Ottemann, L. 633.
Palladin, W. 638.
Peachey, S. J. 623.
Peckham, S. F. 648.
Pflüger, E. 639. 647.
Ponzio, G. 624.
Pope, W. J. 623.
Power, F. P. 621.
Precht, J. 617.
Richard, E. 629.
Rosenheim, O. 626.
Ruhemann, S. 630.
Salfeld, A. 642.
Salkowski, E. 647.
Sarthou, J. 640.
Schryver, S. B. 635.
Shedden, F. 621.
Silva, J. F. da 645.
Skraup, Z. H. 635. 636.
Steele, B. D. 624.
Strecker, W. 617.
Tacke, B. 642.
Thaeter, K. 647.
Tortorici, R. O. 635.
Tscherdynzew, W. 630.
Tunnicliffe, F. W. 626.
Türin, V. v. 618.
Vischner, E. 635.
Vitali, D. 646.
Wallach, O. 631.
Whiteley, M. A. 625.
Wolff, F. 642.
Zwerger, R. 636.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. **Nr. 11.** **12. September.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

Edwin A. Hill, *Über ein Registriersystem der chemischen Litteratur, welches von der Klassifizierungsabteilung im Patentamt der Vereinigten Staaten angenommen ist.* Das System unterscheidet sich von dem RICHTER'schen, welches im Sinne der Ausführungen von JACOBSON u. STELZNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3368; C. **99**. I. 1103) von den „Berichten" und neuerdings auch von anderen Journalen für die Anfertigung der Register verwertet worden ist, prinzipiell dadurch, daſs es nicht nur auf die organischen, sondern auch die anorganischen Verbb. ausgedehnt ist. Unter Vernachlässigung des Krystallwassers wird die empirische Formel der gesuchten Substanz in der alphabetischen Reihenfolge der chemischen Symbole niedergeschrieben, von welcher Regel nur bei organischen Verbb. in der Weise abgewichen ist, daſs immer zuerst C und dann H aufgeführt werden. Der empirischen Formel folgt die Konstitutionsformel (mit Angabe des Krystallwassers) und die Aufzählung aller der Verb. beigelegten Namen in alphabetischer Reihenfolge. Das HILL'sche System unterscheidet sich von dem RICHTER'schen ferner dadurch, daſs es jede chemische Verb., auch jedes Salz, unter der eigenen Formel registriert. Die Unabhängigkeit des Registers von einem eventuellen Wechsel der theoretischen Ansichten z. B. bezüglich der Molekulargröſse der Körper, ist durch Einfügung geeigneter Hinweise gewahrt. — Zum Schluſs regt der Vf. die Gründung eines litterarisch-chemischen Bureaus an — für die amerikanischen Chemiker in Washington —, an welches die Darsteller neuer chemischer Verbb., die Entdecker neuer Rkk. etc. ganz kurze, auf einheitliche Normalkarten geschriebene Exzerpte ihrer Arbeiten einzusenden hätten; von dem erwähnten Bureau wären die einlaufenden Karten dann in geeigneter Weise zu redigieren u. registrieren. Die so gesammelten Litteraturnachweise sollen schlieſslich zu jährlichen Bänden vereinigt werden, die zum Selbstkostenpreise an die Interessenten abzugeben wären. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 478—94. August. [12/5.].) STELZNER.

J. Precht, *Beiträge zur Theorie der photographischen Entwickelung.* Die Abhandlung enthält eine Diskussion der bisherigen Hypothesen über den Entwickelungsvorgang im Anschluſs an Vf.'s frühere Publikationen (Arch. wiss. Phot. **2**. 1; C. **1900**. I. 529). Gegenüber LUTHER's Versa. (Arch. wiss. Phot. **2**. 59; C. **1900**. I. 440) betreffend die Existenz des Silbersubhaloids wird betont, daſs aus rein chemischen Gründen das Vorhandensein von $Ag_2O \cdot 2AgCl$ mindestens gleich wahrscheinlich sei. Die Übersättigungstheorie läſst auf eine Steigerung der Korngröſse an den belichteten Stellen schlieſsen, während mkr. eine Vergröſsung der Körnerzahl beobachtet ist. Die zur Hebung dieser Schwierigkeit von den Vertretern der Silberkeimtheorie gemachten Annahme seien mit Vorsicht aufzunehmen. Noch entschiedener spricht sich Vf. gegen diese Theorie in seiner weiteren Publikation (vgl. das folgende Referat) aus. (Arch. wiss. Phot. **2**. 155—57. August. Heidelberg.) SOMMERFELDT.

J. Precht und **W. Strecker**, *Versuche über die Silberkeimwirkung beim Entwickelungsvorgang.* Gegen die von OSTWALD, ABEGG u. a. vertretene Übersättigungs-

theorie (Silberkeimtheorie) erheben Vff. folgende Bedenken: 1. die Unmöglichkeit, unbelichtete Bromsilberschichten variabler Dicke proportional ihrer Dicke mit silbersalzfreiem Entwickler hervorzurufen, was mit silbersalzhaltigem möglich ist; 2. die Unmöglichkeit den chemischen Schleier bei Anwendung silbersalzfreier Entwicklerlsgg. bis zu beliebiger Dichtigkeit zu steigern; 3. die geringe seitliche Ausbreitung der Silberreduktion von belichteten Stellen in unbelichtete Gebiete hinein; 4. die Unmöglichkeit, unterexponierte Bildteile auf dick gegossene Platten bis zur Glasfläche durch zu entwickeln.

Alle diese Schwierigkeiten werden beseitigt durch die von den Vff. gemachte Hypothese, dafs zwar im Entwickler mehr AgBr reduziert wird, als direkt im Licht chemisch verändert wurde, aber im wesentlichen nur diejenigen Körner, die im Licht überhaupt irgend eine Veränderung, wenn auch nur physikalischer Natur, erlitten haben, und zwar müsse diese durch das Licht — nach Art eines Katalysators — bewirkte Erhöhung der Reduktionsfähigkeit proportional sein der Menge des Katalysators, d. h. der wirksam gewesenen Lichtenergie. So wird verständlich, dafs das BUNSEN-ROSCOE'sche Gesetz im grofsen und ganzen für entwickelte Bromsilbergelatine bestehen bleibt (s. Arch. wiss. Phot. **1**. 149; C. **99**. II. 276). Von den Verss., auf die Vff. diese Hypothese begründen und die Keimtheorie zu widerlegen suchen, ist folgender besonders wichtig. Eine recht dünn gegossene Bromsilbergelatineplatte wird zur Hälfte mit einer zweiten, dickeren Emulsionsschicht überzogen und in einer Stereoskopkamera exponiert, so dafs jeder Hälfte die gleiche Lichtmenge zugeführt wird. Übergiefst man nach der Exposition die andere Hälfte der Platte mit der gleichen Menge Emulsion und entwickelt nach dem Trocknen, so besitzt letztere Hälfte schwächere Kontraste u. geringere Dichtigkeit als die erste mit der gesamten Emulsion exponierte Hälfte. Nach der Keimtheorie aber sollten beide Hälften vollkommen gleiche Bilder liefern. Meistens zeigte die unbelichtete Übergufsschicht, die sich bei einiger Vorsicht abziehen liefs, ein positives Bild, in direktem Widerspruch zur Keimtheorie. (Arch. wiss. Phot. **2**. 158—64. August. Heidelberg.) SOMMERFELDT.

Vl. v. Türin, *Über den Betrag, um welchen die Wechselwirkungen der Ionenladungen den osmotischen Druck vermindern.* Wenn in einer Lsg. die innerhalb einer Kugel mit dem Radius a befindlichen Ionen sich auf eine Kugel mit um da grösserem Radius verteilen, so ändert sich die auf denselben befindliche elektrostatische Ladung um $dW = 2Nq^2da/Da^2$; wenn q die Ladung eines einzelnen Ions, N die in der Kugel befindliche Anzahl von Ionen u. D die Dielektrizitätskonstante der Lsg. bedeutet. Ist dv die zugehörige Volumzunahme der Kugel, so ergiebt diese Beziehung unmittelbar einen Ausdruck für dW/dv, für den „durch die Wechselwirkungen der Ionen bedingten, von aufsen nach innen gerichteten Druck", der dem osmotischen Druck entgegenwirke. Für Kugeln vom Radius 10^{-7} mm werden beide Gröfsen entgegengesetzt gleich, wie Vf. berechnet. Allgemein gilt für Kugeln mit dem Radius a bei der Konzentration k (als Normalgehalt ausgedrückt) der Lsg. die Beziehung: $dW/dv = P = 1{,}158 \cdot 10^{11}\ kq/Da$. (Z. physik. Ch. **34**. 403—8. 17/8. St. Petersburg.) SOMMERFELDT.

Alexander Findlay, *Theorie der fraktionierten Fällung von Neutralsalzen und ihre Anwendung in der analytischen Chemie.* In einer historischen Einleitung stellt Vf. alle älteren Unterss. über fraktionierte Fällung zusammen, um dann den durch Massenwirkungsgesetz und Dissociationstheorie gebotenen Standpunkt näher zu besprechen. Hiernach mufs, wenn z. B. ein in W. lösliches Bleisalz mit einem Gemisch von Na_2SO_4 u. NaJ versetzt wird, nur das eine unl. Salz — PbJ_2 oder $PbSO_4$ — so lange ausfallen, bis in der Lsg. das Verhältnis der Ionenkonzentrationen erreicht ist, welches dem Gleichgewicht $PbSO_4 + 2\overline{J} \rightleftarrows PbJ_2 + \overline{SO_4}$ entspricht,

d. h. bis das Verhältnis $K = \alpha_1^2 C_1^2/\alpha_2 C_2$ besteht (wenn α_1 und α_2 die Dissociationsgrade, C_1 u. C_2 die Konzentrationen von NaJ u. Na_2SO_4 sind). Dann erst scheiden sich beide Salze aus.

Vf. bestimmte experimentell die Gleichgewichtskonstante K obiger Reaktion und fand $0{,}25 < K < 0{,}30$ bei 25°, und zwar übereinstimmend nach zwei Methoden: Erstens nämlich auf rein analytischem Wege, wobei die gegenseitige Dissociationsbeeinflussung von NaJ und Na_2SO_4 durch die Annahme berücksichtigt wurde, daſs die Dissociation jedes der Salze derjenigen gleich sei, die es haben würde, wenn seine Konzentration der Gesamtkonzentration beider Salze zusammen in der Lsg. gleich wäre. Zweitens wurde die Gleichgewichtskonstante auf elektromotorischem Wege bestimmt, mit Hilfe des umkehrbaren Elements Pb | PbJ_2,NaJ | Na_2SO_4,$PbSO_4$ | Pb. Hierbei scheint jedoch an der Grenzfläche beider Lsgg. ein beträchtlicher Potentialsprung vorhanden zu sein, so daſs Vf. es vorzog die einzelnen elektromotorischen Kräfte Pb | PbJ_2,NaJ und Pb | $PbSO_4$,Na_2SO_4 zu bestimmen. Nur bei dieser Modifikation zeigte sich genügende Übereinstimmung des elektrometrisch und analytisch erhaltenen Wertes.

Vf. beobachtete bei seinen Fällungsversuchen, daſs die Ausscheidungsgeschwindigkeit von PbJ_2 gröſser als die von $PbSO_4$ ist; so daſs sich letzteres erst sekundär aus dem Jodid bildete, das in allen Fällen zuerst allein ausfiel. In einigen Fällen dauerte die Umwandlung in $PbSO_4$ Minuten oder Stunden, in anderen aber einige Tage. (Z. physik. Ch. **34**. 409—36. 17/8.) SOMMERFELDT.

W. Nernst, *Zur Frage nach der Hydratation gelöster Substanzen.* I. Bei den Gleichgewichten in sehr verdd. wss. Lsgg. ist ein Einfluſs der etwaigen Vereinigung der gelösten Stoffe mit einem Teil des Wassers zu Hydraten nicht der Beobachtung zugänglich, so daſs solche Unterss. die Frage nach der Hydratbildung in Lsgg. nicht entscheiden können. Eine Entscheidung ist aber möglich bei Unterss. der Leitfähigkeit oder der Diffusion, wo eine Verschiebung des gelösten Stoffes in der Lsg. erfolgt. Wenn der gelöste Stoff mit W. verbunden ist, nimmt dieses an der Wanderung teil. Es muſs aber bei solchen Verss. gleichsam als Indikator eine dritte Substanz vorhanden sein, die selbst nicht wandert u. sich auch nicht mit der wandernden Substanz vereinigt. Die Diffusion ergiebt die Summe, die Überführungsmethode die Differenz der von den beiden Ionen mitgeführten Wassermengen. Die Verss., über die in den beiden folgenden Arbeiten berichtet wird, zeigen, daſs die Hydratation gelöster Stoffe entweder fehlt oder doch nur sehr geringfügig ist. (Nachr. k. Ges. Wiss. Göttng. **1900**. 68—69. [3/3.*].) BODLÄNDER.

H. Lotmar, *Zur Frage nach der Hydratation gelöster Substanzen.* II. Zur experimentellen Unters. der Hydratbildung in Lsgg. nach der Diffusionsmethode (vgl. NERNST, vorstehendes Ref.) dienten als diffundierende Stoffe Borsäure, Buttersäure und Silbernitrat in $^1/_2$ normaler Lsg. und Essigsäure in $^1/_2$—2 normaler Lsg. Als „Indikator" (d. h. als ruhende Substanz) diente in den Verss. mit Borsäure 0,14 g Silbernitrat im Liter, in den Verss. mit Silbernitrat 0,44 g Propionsäure im Liter, in den Verss. mit Buttersäure 0,15 g Silbernitrat im Liter und in den Verss. mit Essigsäure 0,52 g Silbernitrat im Liter. Der Indikator war in gleicher Konzentration in der Lsg., die die diffundierende Substanz enthielt, und in dem darüber befindlichen W. enthalten, in welches die untersuchte Substanz diffundierte. Es ergab sich in den Verss. mit Silbernitrat und Essigsäure, daſs das W. in entgegengesetzter Richtung wanderte, als der diffundierende Stoff. In den Verss. mit Borsäure und Buttersäure erfolgte bald Wanderung des Wassers mit, bald gegen den diffundierenden Körper. Eine Entscheidung der Frage der Hydratation konnte durch diese Verss. nicht gewonnen werden, da die Wanderung des W. gegen den Diffusionsstrom

in nicht sehr verdd. Lagg. durch den Diffusionsvorgang selbst bedingt ist. Es scheint aber, dafs die Wanderung des Wassers in Form von Hydraten mit den diffundierenden Stoffen jedenfalls sehr gering ist, da sie durch die entgegengesetzte Bewegung des Wassers überkompensiert wird. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1900**. 70 bis 85. [3/3.*].) BODLÄNDER.

C. C. Garrard und **E. Oppermann**, *Zur Frage nach der Hydratation gelöster Substanzen.* III. (Vgl. NERNST, vorstehendes Referat.) Es wurde die Überführungszahl von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Salpetersäure u. Schwefelsäure in Lagg. bestimmt, die als „Indikator", d. h. als ruhende Substanz Borsäure enthielten. Es ergab sich durchweg, dafs mit der Konzentration der S. auch die des Wassers an der Anode zunimmt. Es wandert also W. mit den Anionen. Nimmt man an, dafs der Wasserstoff ohne W. wandert, so sind nach vorläufigen Verss. mit je einem Anion im Mittel verbunden: NO_3 2,5, Br 4, Cl 4, SO_4 11 Moleküle W. Es ist jedenfalls die Hydratation gelöster Stoffe nur gering. Die Verss. werden fortgesetzt. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1900**. 86–89. [3/3.*].) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

F. D. Chattaway, *Die Zusammensetzung des Stickstoffjodids.* Vf. hat das früher (S. 10) beschriebene *Stickstoffjodid*, krystallinisch u. amorph, nach allen verschiedenen Angaben in der Litteratur hergestellt und immer dieselbe Zus.: $N_2H_3J_3$ gefunden. Die Zers. für die Analyse geschah im Dunkeln mittels Natriumsulfit, das eine glatte B. von Ammoniak und Jodwasserstoff bewirkt. Durch Licht zerfällt Jodstickstoff quantitativ in Stickstoff und Jodwasserstoff. Alle Verss. zur Darst. eines anderen Jodstickstoffs schlugen fehl. Vf. überzeugte sich durch besondere Verss., dafs bei der Zers. von Stickstoffjodid durch Na_2SO_3 keine Nebenrkk. eintreten; beim Zusammentreffen unter W. verschwindet die dunkle Färbung glatt, und die Fl. wird sauer; die der Gleichung:

$$N_2H_3J_3 + 3Na_2SO_3 + 3H_2O = 2NH_4J + HJ + 3Na_2SO_4$$

entsprechenden Mengen Schwefelsäure u. Ammoniak liefsen sich genau nachweisen; die Abwesenheit von anderen Stickstoffwasserstoffverbb. wurde besonders dargethan. Die Analysen wurden so ausgeführt, dafs man feuchtes oder trockenes Stickstoffjodid in W. verteilte und unter möglichst vollständigem Lichtabschluſs Natriumsulfit zufliefsen liefs; dabei zeigt sich zuerst eine Färbung durch freies Jod, die sich durch weiteres Sulfit in Ggw. von Stärke titrieren läfst. Die farblose Fl. wurde sodann in Ggw. von Lackmus mit Baryt oder Ammoniak auf neutral titriert und schliefslich die Gesamtmenge des Jods mit Silberlsg. bestimmt unter Zusatz von Jodstärke als Indikator. Vf. giebt die Analysenzahlen für die auf verschiedenen Wegen hergestellten Proben von Stickstoffjodid; meist wurde an feuchten Präparaten nur das Verhältnis von Jod zu Stickstoff bestimmt. Mit der äufsersten Vorsicht (Arbeiten in der Kälte und Dunkelheit bis auf eine minimale Gasflamme für die Wägungen und Übertragungen aus einem Gefäfs in das andere; höchst lockere Verteilung des Jodids) liefs sich Stickstoffjodid über Bariumoxyd in einer Ammoniakatmosphäre und dann ganz kurze Zeit über Schwefelsäure im Vakuum trocken u. ammoniakfrei gewinnen und zur Analyse bringen. Stickstoffjodid hat, frisch dargestellt, dieselbe Zus. wie nach einigem Stehen unter Ammoniak; es vermag weiterhin weder mit NH_3, noch mit Jod zu reagieren. Die abweichenden Resultate früherer Autoren sind darauf zurückzuführen, dafs teils ungeeignete Mittel zur Zers. des Stickstoffjodids verwendet wurden ($Na_2S_2O_3$, H_2S, HCl), teils die zersetzende Wirkung des Lichtes

oder des reinen W. nicht beachtet wurde. (Amer. Chem. J. **24**. 138—58. August. London. St. Bartholomew's Hospital and College.) Rassow.

F. D. Chattaway und **K. J. P. Orton**, *Die Einwirkung von Licht auf Stickstoffjodid.* Guyard hat schon die rapide Steigerung der Zers. des *Stickstoffjodids* mit der Zunahme des Lichtes beobachtet und für ein Photometer verwenden wollen. Vff. haben die Verss. mit dem reinen Stickstoffjodid, $N_2H_2J_2$, wiederholt und beobachtet, daſs sich durch Licht in Ggw. von Ammoniak Stickstoff, Jodammonium und wechselnde Mengen (2—4% des Jodstickstoffs) an jodsaurem Ammonium (aus unterjodigsaurem entstanden) bilden. Die B. von N_2 und 3HJ aus $N_2H_2J_2$ erfolgt nur im Licht; die Zers. durch Ammoniak zu Hypojodit auch im Dunkeln; sie ist eine Hydrolyse:

$$N_2H_2J_2 + 3H_2O = 2NH_3 + 3HJO$$
$$3HJO + 3NH_3 = 3NH_4JO = NH_4JO_3 + 2NH_4J.$$

In Ggw. von W. verläuft auſser den beiden geschilderten Rkk. noch die Zers. von Stickstoffjodid durch Jodwasserstoff:

$$N_2H_2J_2 + 5HJ = 2NH_4J + 3J_2.$$

Trockener Jodstickstoff wird durch Licht heftig zers. unter B. von Stickstoff, Jod u. Jodammonium; dieselben Prodd. liefert die Explosion durch Schlag oder Hitze.

Vff. beschreiben den App., in dem die Bestimmungen von Stickstoff, NH_4J und NH_4JO_3 vorgenommen wurden. Verss. mit Licht verschiedener Wellenlänge zeigten, daſs rote Strahlen am schnellsten die Spaltung des Jodstickstoffs bewirken; mit abnehmender Wellenlänge nimmt die Zeit, die bis zum Beginn des Auftretens von Stickstoffblasen verstreicht, zu; ein sekundäres Maximum erscheint im Blau. (Amer. Chem. J. **24**. 159—67. London. St. Bartholomew's Hospital and College.) Rassow.

E. T. Allen, *Bemerkungen über das Aluminiumhydroxyd.* Dasselbe ist mehr oder weniger wasserhaltig, je nachdem es aus Chlorid- oder Aluminatlsgg. ausgefällt wird, auch hängt sein Wassergehalt von der Fällungstemperatur ab. Heiſs gefälltes $Al(OH)_3$ ist weniger hygroskopisch als kalt gefälltes. Für amorphe Thonerde ist die D. am gröſsten bei der aus basischem Carbonat gefällten, sie wird freilich noch übertroffen von der der krystallisierten Modifikation des $Al(OH)_3$ — erhalten aus l. Aluminaten. Dieselbe verliert über Schwefelsäure kein W. Das Dihydrat, $Al_2O_3H_4$, geht allmählich über in das Trihydrat. (Chem. News **82**. 75—76. 21/8. Missouri State School of Mines. Rolla Mo.) Sommerfeldt.

Frederick P. Power und **Frank Shedden**, *Die Zusammensetzung und Bestimmung von Ceroxalat.* Nach einer längeren historischen Einleitung führen die Vff. ein reiches Analysenmaterial vor, welches darlegt, daſs den Oxalaten von Cer, Lanthan u. Didym die Formel $R_2^{III}(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ zukommt, worin R Cer, Lanthan oder Didym bedeutet, und zwar gaben die Bestimmungen, nach den verschiedensten Methoden ausgeführt, vorzüglich übereinstimmende Resultate. In der Diskussion fragt H. Ballantine, ob das Cerioxalat auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt sei, da man es nicht im Handel so rein zu finden pflege, und der Vorsitzende Otto Hehner erinnert, daſs nach Schützenberger das Cer ein Gemisch von zwei Elementen von verschiedenem Atomgewicht ist. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 636—42. 31/7. [11/6.] London.) Ruff.

E. Heyn, *Eisen und Wasserstoff.* Wird Flufseisen — sowohl solches mit nur 0,05% C u. 0,01% Si als auch mit 0,37% C — in Berührung mit Wasserstoff auf 730—1000° erwärmt u. dann abgeschreckt, so ist es erheblich spröder, als wenn die

Erhitzung vor dem Abschrecken in Luft erfolgt war. Läfst man das mit Wasserstoff erhitzte Eisen langsam in der Wasserstoffatmosphäre abkühlen, so wird es nicht spröde. Erhitzt man tiefer als 730° in Wasserstoff u. schreckt dann ab, so ist ebenfalls keine Änderung zu bemerken. Wenn das durch Erhitzen in Wasserstoff und Abschrecken spröde gewordene Eisen in Stickstoff oder Luft auf Rotglut erwärmt u. wieder abgeschreckt wird, so unterscheidet es sich nicht von Eisen, welches nur in Luft erhitzt und dann abgeschreckt worden war. Es wird also durch Glühen in Stickstoff oder Luft die Wirkung des Wasserstoffs beseitigt. Es genügt aber auch schon ein Erhitzen in kochendem W., um die Wirkung des Wasserstoffs teilweise u. ein Erhitzen auf 200—250°, um sie bei kohlenstoffarmem Material völlig zu beseitigen. Bei höherem Kohlenstoffgehalt wird die Wirkung des Wasserstoffs in den abgeschreckten Proben hartnäckiger zurückgehalten. Sogar längeres Liegen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur vermindert bei kohlenstoffarmem Material die durch Wasserstoff hervorgerufene Sprödigkeit. Wenn man nach dem Erhitzen auf 820° in Wasserstoff bei gleicher Temperatur Stickstoff über die Probe leitet, so wird der Wasserstoff wieder abgegeben, u. das Eisen zeigt nach dem Abschrecken keine Wasserstoffwirkung; es bleibt zähe. Nimmt man nach dem Erhitzen der Probe in Wasserstoff und darauffolgendem Abschrecken eine Schicht von der Oberfläche der Probe, so zeigt sich gröfsere Biegungsfähigkeit, als wenn das Wegnehmen der Probe vor der Behandlung mit Wasserstoff mit darauf folgendem Abschrecken erfolgt. Das spricht dafür, dafs der Wasserstoff von der Oberfläche in das Eisen eindringt. Das Kleingefüge u. D. werden durch das Eindringen des Wasserstoffs nicht geändert. Durch Erhitzen der mit Wasserstoff spröde gemachten Proben im Stickstoff u. Leiten des Gases über glühendes Kupferoxyd wird immer eine gewisse Menge W. erhalten, die aber nur 0,000 19 Gewichtsprozenten Wasserstoff entspricht. Das Sprödewerden kann nur von aufgenommenem Wasserstoff herrühren, nicht etwa von Silicium, das aus den Porzellanröhren, in denen die Erhitzung erfolgte, hätte aufgenommen werden können. Auch beim Erhitzen in Eisenröhren trat dieselbe Wirkung ein. (Stahl u. Eisen **20**. 837—44. 15/8. Charlottenburg. Mechanisch-Techn. Vers.-Anst.) Bodl.

W. Ostwald, *Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper*. Vf. wendet sich gegen die von Cohen ausgesprochene Ansicht (Cohen, Kgl. Akad. v. Wetensch. to Amsterdam **99**. 287; Z. physik. Ch. **34**. 69; C. **1900**. II. 365), dafs gelbes u. rotes HgO verschiedene Modifikationen seien. Als beweisend für seine Auffassung hielt Cohen die von ihm gemachte Beobachtung, dafs beiden Substanzen verschiedene Löslichkeit zukommt (die er elektrometrisch bestimmte); demgemäfs hatte Vf. eine Abhängigkeit der Löslichkeit fester Körper von ihrer Korngröfse bereits früher theoretisch bewiesen und jetzt experimentell bestätigt. Gelbes u. rotes (grobkörniges) HgO zeigen, in normaler KBr-Lsg. gel., Unterschiede von 7 %, jedoch kann durch Feinreiben des letzteren seine Löslichkeit erhöht und die Differenz so zum Verschwinden gebracht werden. Sehr feinkörnig gemachtes rotes HgO (durch anhaltendes Schütteln mit Granaten erhalten) ist sogar löslicher als gelbes. Durch diese Gleichgewichtsbestimmungen des HgO mit KBr-Lsg. wird vom Vf. zum erstenmal ein quantitativer Beweis für den Einfluſs der Oberflächenenergie auf das chemische Gleichgewicht erbracht. Die bisher ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen können hiernach unter Umständen Unsicherheiten von vielen Prozenten enthalten. Vf. entwickelt eine Formel, welche die Oberflächenspannung zwischen festen u. flüssigen Körpern aus zwei zu verschiedener Korngröfse gehörigen Löslichkeitswerten zu berechnen gestattet; auch hat er für eine Reihe von Salzen diesen Einfluſs der Korngröfse experimentell nachzuweisen gesucht. In keinem dieser Fälle zeigte sich derselbe so grofs wie bei HgO, immer jedoch merklich. In kurzer Zeit gedenkt der Ver-

fasser auf diese Fragen zurückzukommen. (Z. physik. Ch. **34**. 495—503. 17/8. [3/8.] Leipzig.) SOMMERFELDT.

A. Miolati und **I. Bellucci**, *Über die Pentachlorplatinsäure* (vgl. MIOLATI, Z. anorg. Ch. **22**. 445; C. **1900**. I. 400). Die in den wss. Lsgg. des Platinchlorids $PtCl_4$ vorhandene S. H_2PtCl_4O oder $H_2PtCl_4(OH)_2$ kann als ein Zwischenglied einer Säurereihe aufgefafst werden, welche die Chlorplatinsäure, $PtCl_6H_2$, durch allmähliche Substitution ihrer Chloratome mittels Sauerstoff oder Hydroxylgruppen in die Platinsäure, PtO_3H_2 oder $Pt(OH)_6H_2$, überführt, entsprechend dem Schema:

$$PtCl_6H_2—PtCl_5(OH)H_2—PtCl_4(OH)_2H_2—PtCl_3(OH)_3H_2—PtCl_2(OH)_4H_2—PtCl(OH)_5H_2—Pt(OH)_6H_2.$$

Die bisher nicht näher untersuchte *Pentachlorplatinsäure*, $PtCl_5H \cdot 2H_2O$, erhielten Vff. in ähnlicher Weise wie PIGEON (Ann. Chim. Phys. [7] **2**. 433; C. **94**. II. 410) durch Einw. von geschm. KOH auf die Hexachlorplatinsäure bei vermindertem Druck (100 mm) und bei einer Temperatur von 98—99°. Bei der Analyse erwies sich die Substanz nicht ganz rein, jedoch enthielt sie Platin u. Chlor in dem theoretischen Verhältnis 1 : 5. Die deutlich saure, hellgelbe, wss. Lsg. der Pentachlorplatinsäure wird durch Ammoniak in geringem Überschufs in der Kälte nicht gefällt, in der Wärme, wohl infolge B. komplizierter Ammoniakverbb., völlig entfärbt. Mit Chlorammonium oder Chlorkalium liefert sie sofort in der Kälte das betreffende Hexachlorplatinat, $PtCl_6X_2$. — Elektrische Leitfähigkeitsbestimmung der Lsgg. der Pentachlorplatinsäure ergaben ihren zweibasischen Charakter. Die S. ist beständiger und energischer, als die Tetrachlorplatinsäure und steht hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit der Oxalsäure und der Kieselfluorwasserstoffsäure nahe. Auch die Aciditāt und Neutralisation der Lsgg. der Pentachlorplatinsäure haben Vff. in gleicher Weise wie beim Platintetrachlorid eingehend untersucht. Aus den tabellarisch und graphisch veranschaulichten Konstanten folgt, dafs die Pentachlorplatinsäure sich wie eine zweibasische S. verhält, und dafs, wie bei der Tetrachlorplatinsäure, ihre zwei durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffatome verschieden dissociiert sind; das eine hat stark saure, das andere dagegen schwach saure Eigenschaften. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. II. 51—57. 15/7.) ROTH.

Organische Chemie.

William Jackson Pope und **Stanley John Peachey**, *Optisch-aktive Schwefelverbindungen. d-Methyläthylthetinplatinchlorid.* Den Vff. ist es gelungen, aus Methyläthylthetin optisch-aktive Salze darzustellen. Dieselben verdanken ihr optisches Drehungsvermögen dem asymmetrischen vierwertigen Schwefelatom und dienen zum Beweise dafür, dafs die vier mit dem S-Atom verbundenen Gruppen ähnlich wie bei Kohlenstoff die Ecken eines Tetraeders bilden, in dessen Innerem sich das S-Atom befindet.

d-Methyläthylthetin-d-camphersulfonat, $C_{10}H_{15}O \cdot SO_3 > S < \begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_2 \cdot CO_2H \\ CH_3 \end{matrix}$. B. Das aus Methyläthylthetinbromid und d-camphersulfonsaurem Silber sich bildende, bei 115—117° schm. Salz geht bei 40—50 mal wiederholter fraktionierter Krystallisation aus Ä.-A. in eine bei 118—120° schm. Modifikation über, für welche $[\alpha]_D = +18{,}6°$ u. $[M]_D = +68{,}0°$ gefunden wurde. — *d-Methyläthylthetin-d-bromcamphersulfonat*, (nebenst. Formel). B. Analog dem vorigen. Das zuerst entstehende Salz vom F. 166—168° wird ca. 30 mal aus wasserhaltigem Aceton fraktioniert krystallisiert. $[\alpha]_D = +62{,}7°$. $[M]_D = +290{,}5°$. — *d-Methyläthylthetin-*

$C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3 > S < \begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_2 \cdot CO_2H \\ CH_3 \end{matrix}$

platinchlorid, $2\,^{C_2H_5}_{Cl}{>}S{<}^{CH_2\cdot CO_2H}_{CH_3}\cdot PtCl_4$. B. Man löst eins der beiden vorstehend beschriebenen Salze in A., säuert mit HCl an und fällt mit $PtCl_4$. F. 177—180°; ll. in W.; unl. in absol. A. $[\alpha]_D = +4{,}5°$. $[M]_D = +30{,}2°$. (J. Chem. Soc. London **77**. 1072—75. August. London. GOLDSMITH's Inst.) PRAGER.

G. Ponzio, *Umwandlung der Ketone in α-Diketone. V. Isopropylisobutylketon*, $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. (Vgl. Gaz. chim. ital. **29**. I. 471; C. **99**. II. 524.) Bei Ketonen, die nur tertiäre Radikale enthalten, wird bei der Oxydation mit Salpetersäure eine Methylengruppe eines tertiären Radikals angegriffen. So liefert Isopropylisobutylketon unter Oxydation der einen in ihm enthaltenen CH_2-Gruppe ein α-Diketon.

Isopropylisobutylketon, $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Darst. Durch Einw. von *Isobutyrylchlorid*, $(CH_3)_2CH\cdot COCl$, auf *Zinkisobutyl*, $Zn[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$, farblose Fl., Kp. 165—167°. Letzteres gewann Vf. aus dem *Merkuroisobutyl*, $Hg(C_4H_9)_2$, Kp_{20}. 135°, das bei der Einw. von Natriumamalgam auf Isobutyljodid bei Ggw. von Essigester entsteht, durch 60stündiges Kochen desselben mit überschüssigem, reinem und im Wasserstoffstrome getrocknetem, granuliertem Zink bei 30 mm Druck. Das mit Wasserdämpfen übergetriebene Isopropylisobutylketon, bewegliche Fl., Kp_{744}. 147—148°, liefert beim sechsstündigen Erhitzen mit Hydroxylaminchlorhydrat, Na_2CO_3, W. und A. das entsprechende *Oxim* $C_8H_{17}NO$, Fl., Kp. 201—203°. — Bei der Oxydation mit HNO_3 in der früher beschriebenen Weise (J. pr. Chem. [2] **51**. 498; C. **95**. II. 25) liefert das Isopropylisobutylketon *Diisobutyryl*, $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$, und *Dinitroisobutan*, $(CH_3)_2CH\cdot CH(N_2O_4)$. Zu ihrer Trennung wurde das rohe Oxydationsprod. zunächst mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat in wss. Lsg. und 12 Stunden nachher nochmals mit Hydroxylaminchlorhydrat u. Ätznatron behandelt, mit Ä. extrahiert und nach dem Verdampfen des Ä. mit Wasserdampf destilliert. Zurück blieb das *Dioxim des Diisobutyryls*, $(CH_3)CH\cdot C(NOH)\cdot C(NOH)\cdot CH(CH_3)_2$, aus Chlf. weiße Blättchen, F. 166—167°, l. in W., ll. in A. und in Chlf., unl. in Lg. Aus der alkal. Fl. wurde nach dem Ansäuern mit verd. HCl, Ausäthern, Waschen mit W. und Durchschütteln mit kleinen KOH-Stückchen das *Dinitroisobutankalium*, $(CH_3)_2CH\cdot CKN_2O_4$, aus A. gelbe, glänzende Blättchen, isoliert. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 23—27. 1/8. [Mai.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

G. Ponzio, *Acetyldioxime der α-Diketone*. Zur Charakteristik der meist um 170° schm. Dioxime der α-Diketone können ihre *Diacetylderivate* dienen, die man leicht durch wenige Minuten dauerndes Erhitzen der betreffenden Dioxime mit etwas überschüssigem Essigsäureanhydrid erhalten kann. Es wurden so dargestellt: *Diacetylderivat des Diacetyldioxims*, $CH_3C(NOC_2H_3O)C(NOC_2H_3O)\cdot CH_3$, glänzende Nadeln, F. 112°, zl. in w. A., w. Ä., w. Lg. — *Diacetylderivat des Acetylpropionyldioxims*, $CH_3C(NOC_2H_3O)C(NOC_2H_3O)CH_2CH_3$, aus wss. A. glänzende Prismen, F. 68—69°, l. in A. u. PAe. — *Diacetylderivat des Acetylbutyryldioxims*, $CH_3C(NOC_2H_3O)C(NO\cdot C_2H_3O)CH_2CH_2CH_3$, farblose dichte Fl., nicht unzers. sd. bei gewöhnlichem Druck. — *Diacetylderivat des Acetylisovaleryldioxims*, $CH_3C(NOC_2H_3O)C(NO\cdot C_2H_3O)CH_2\cdot CH(CH_3)_2$, aus PAe. glänzende Prismen, F. 42°. — *Diacetylderivat des Acetylcaproyldioxims*, $CH_3C(NO\cdot C_2H_3O)C(NO\cdot C_2H_3O)(CH_2)_4CH_3$, dichtes Öl, nicht unzers. sd. — Weniger bequem sind *Dibenzylderivate* erhältlich, von denen Vf. nur das *Dibenzylderivat des Acetylpropionyldioxims*, $CH_3C(NO\cdot CH_2C_6H_5)C(NO\cdot CH_2\cdot C_6H_5)CH_2CH_3$, aus A. weiße Blättchen, F. 62—63°, beschreibt. Dasselbe entsteht beim Erhitzen des Acetylpropionyldioxims mit Benzylchlorid und Natriumäthylat am Rückflußkühler. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 27—30. 1/8. [Mai.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

J. N. Collie und **B. D. Steele**, *Über Dimethyldiacetylaceton, Tetramethylpyron*

und Orcinderivate des Diacetylacetons. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. siehe S. 313). Das aus der Dinatriumverb. des Diacetylacetons u. CH_3J entstehende *Dimethyldiacetylaceton* liefert beim Kochen mit Natronlauge Methylalkohol, Natriumacetat, Methyläthylketon und Tetramethylpyron; die B. des letzteren erklärt sich durch Wanderung der Methylgruppen von Sauerstoff an Kohlenstoff. — *Tetramethylpyron*, $C_9H_{12}O_2$, hat den Kp. 245°. Das Chlorhydrat giebt bei W.-Zus. oder beim Liegen an der Luft HCl ab. — Die bei 150° schmelzende *Verbindung* $C_9H_{12}O_2$ sublimiert beim Erhitzen und siedet gegen 290°. $FeCl_3$ erzeugt eine grüne Färbung, dann einen grauen Nd. Destilliert man nach der Oxydation mit $FeCl_3$, so geht ein chinonartiger Körper in das Destillat über. Durch Reduktion der Verb. $C_9H_{12}O_2$ mit Zinkstaub scheint m- oder p-Xylol zu entstehen. Die Verb. bildet ein Acetylderivat vom F. 73°. Aufser der schon früher angeführten Auffassung als 1,2,4-Trimethyl-3,5-dioxybenzol kommt auch die Formel $(CH_3)_2{}^{1,4}C_6H_2(OCH_2)^2(OH)^6$ in Betracht. — Die *Verbindung* $C_9H_{12}O_2$ vom F. 105° bildet ein bei 70° schmelzendes Acetylderivat. Zwischen den beiden für die Verb. in Betracht kommenden Formeln $(CH_3)_3{}^{1,2,4}C_6H(OH)^{3,5}$ und $(CH_3)_3{}^{1,2,3}C_6H(OH)_4{}^{4,6}$ kann vorläufig nicht entschieden werden. (J. Chem. Soc. London **77**. 961—71. August. London. Pharm. Soc.) PRAGER.

J. N. Collie, *Dehydracetsäure.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. siehe S. 318). Die Unterss. des Vf.'s führen für die *Dehydracetsäure* zu der Formel: $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH\cdot CO\cdot CH_2}{\|}}{C}—O—\underset{|}{CO}$, bezw. deren Enolformen. Die aus der Dehydracetsäure sich bildenden farblosen Metallsalze der Zus. $C_9H_9O_5Me^I$ sind Salze der Tetracetsäure, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$; beim Erhitzen auf 120° gehen dieselben unter H_2O-Abspaltung in die gelb gefärbten Salze der Dehydracetsäure von der Zus. $C_3H_7O_4Me^I$ über; aus letzteren wird durch Mineralsäuren, resp. H_2S Dehydracetsäure in Freiheit gesetzt. — Für das *Dichlorid der Dehydracetsäure*, $C_8H_6O_2Cl_2$, ergiebt sich die Formel $CH_3CCl:CH\cdot \underset{\underset{CH\cdot CO\cdot CH}{\|}}{C}—O—\underset{\|}{CCl}$. Der von FEIST aus dem Dichlorid mittels H_2SO_4 dargestellten isomeren Säure $C_8H_6O_4$ erteilt Verfasser die Formel $CH_3\cdot \underset{\underset{CH—CO\cdot CH}{\|}}{C}—O—\underset{\|}{C}\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Aus dieser S. wird beim Erhitzen mit Ammoniak auf dem Wasserbade *Lutidoncarbonsäure*, $CH_3\cdot \underset{\underset{CH\cdot CO\cdot CH}{\|}}{C}—NH—\underset{\|}{C}\cdot CH_2\cdot CO_2H$, gebildet, dieselbe S., welche auch durch Erhitzen von β-Aminokrotonsäureester erhalten worden ist. — Die Entstehung der Dehydracetsäure aus Triacetsäurelakton, Eg.-Anhydrid u. H_2SO_4 vergleicht Vf. mit der B. von Zimmtsäure aus Benzaldehyd und Na-Acetat + Eg.-Anhydrid und giebt dafür die folgende Gleichung:

$$CH_3\cdot \underset{\underset{CH\cdot CO\cdot CH_2}{\|}}{C}—O—\underset{|}{CO} + (CH_3\cdot CO)_2O = CH_3\cdot \underset{\underset{CH\cdot CO\cdot CH_2}{\|}}{C}—O—\underset{|}{C}(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 =$$

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{CH\cdot CO\cdot CH_2}{\|}}{C}—O—\underset{|}{CO} + CH_3\cdot CO_2H.$$

In ähnlicher Weise wird auch die von v. PECHMANN angegebene B. der Dehydracetsäure aus Acetondicarbonsäure u. Eg.-Anhydrid erklärt. (J. Chem. Soc. London **77**. 971—75. August. London. Pharm. Soc.) PRAGER.

Martha Annie Whiteley, *Über das Oxim des Mesoxamids und einiger verwandter Verbindungen.* (Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1900**. II. 318.) Man stellt das *Oxim des Mesoxamids*, $HO\cdot N:C(CONH_2)_2$, dar, indem man gasförmiges

Nitrosylchlorid durch auf 45—50° erwärmtes Chloroform leitet, in welchem Malonsäureamid suspendiert ist. Das Oxim ist in W., A., Aceton, Essigäther, Eg. l., in Bzl., Ä., PAe. unl. Von Salzen wurde auch das Kaliumsalz, $C_3H_4O_3N_3 \cdot K$, und das Silbersalz, $C_3H_4O_3N_3 \cdot Ag$, dargestellt. Sowohl der *Äthyläther*, $C_2H_5 \cdot ON : C(CONH_2)_2$, wie das *Acetylderivat*, $C_2H_3O \cdot O \cdot N : C(CO \cdot NH_2)_2$, werden durch W. leicht verseift, unter Rückbildung des Oxims. Die durch Einw. von HNO_2 auf das Oxim entstehende *Verbindung* $C_3H_4O_5N_4$ schmilzt bei 215—220° unter Zers. Sie krystallisiert bei schnellem Abkühlen in langen Nadeln, bei langsamer Ausscheidung in glänzenden Platten. In Alkalien ist sie ll. mit gelber Farbe.

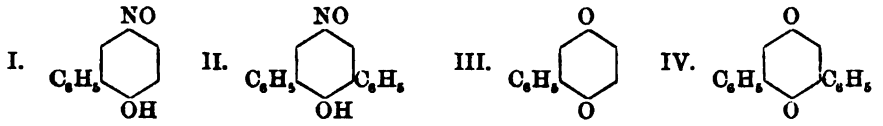
Das *Oxim des Mesoxalsäuremethylamids*, $HO \cdot N : C(CO \cdot NH \cdot CH_3)_2$ (ANDREASCH, Monatshefte f. Chemie **16**. 773), giebt in alkal. Lsg. mit $FeSO_4$ ganz dieselbe Violettfärbung wie die nicht methylierte Verb. Diese Rk. ist aber verschieden von derjenigen, welche Isonitrosoguanidin mit $FeSO_4$ und Alkali giebt (THIELE, LIEBIG's Ann. **273**. 133). (J. Chem. Soc. London **77**. 1040—46. August. London. Royal College of Science.) PRAGER.

F. W. Tunnicliffe u. Otto Rosenheim, *Beitrag zur Kenntnis der Harnsäuresalze.* Die Vff. legen durch ein mannigfaltiges Analysenmaterial dar, daſs die sogen. *Quadriurate* von der Formel $C_5H_4N_4O_3 \cdot Me' \cdot C_5H_3N_4O_3$ nicht existieren, und daſs bei den Darstellungsmethoden, die angeblich zu ihnen führen, nur Gemische von Harnsäure mit den bekannten Salzen entstehen. (The Lancet; Sep. v. Vff. 16/6. London.) RUFF.

Henry E. Armstrong, *Phenylacetylchloramin und analoge Verbindungen.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. C. **1900**. II. 371.) Aus den Unterss. des Vf. ergiebt sich, daſs Salzsäure das katalytische Agens ist, welches die Umwandlung von Phenylacetylchloramin, $C_6H_5 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$, in p-Chloracetanilid bewirkt. Die geringsten Mengen HCl bewirken die sofortige Unwandlung unter heftiger Rk. Bei Ausschluſs von HCl erweist sich das Chloramin als beständig, so bei monatelangem Aufbewahren, beim Umkrystallisieren aus stärkster Essigsäure oder aus A., sofern dieser ein wenig Natriumdicarbonat enthält. Bei der Darst. von Phenylacetylchloramin wird die Entstehung von p-Chloracetanilid vermieden, wenn durch einen Überschuſs von Dicarbonat der Ausschluſs freier HCl gesichert ist. Für die Umlagerung von Phenylacetylbromamin und p-Chlorphenylacetylchloramin gilt ähnliches. Nach dem Verhalten der Acetylphenylsulfaminsäure, welche sich nicht nur in Acetanilid-p-sulfosäure, sondern bei gemäſsigter Einw. auch in die o-Sulfosäure umwandeln läſst, erscheint es möglich, daſs auch die Umlagerung des Phenylacetylchloramins in o-Chloracetanilid unter entsprechenden Bedingungen zu bewerkstelligen wäre. Hinsichtlich der Ausführungen des Vf.'s zur Theorie der behandelten Rkk. sei auf das Original verwiesen. (J. Chem. Soc. London **77**. 1047—53. August. London. Central Technical College.) PRAGER.

Walther Borsche, *Über die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf alkalische Nitrosophenollösungen.* (S. HILL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1241; C. **1900**. I. 1219.) Läſst man unter Bedingungen, wie sie gewöhnlich zur Darst. von Oxyazokörpern gewählt werden, Diazobenzolchlorid auf alkalische Nitrosophenollsg. einwirken, so scheint zunächst eine Azoverb. zu entstehen, die indessen so unbeständig ist, daſs sie sich alsbald unter lebhafter Gasentw. zers. Die bei dieser Zers. gebildeten Verbb. sind zum gröſsten Teil auſserordentlich labil und nicht gut zu charakterisieren, so daſs sich aus dem Verhalten des Nitrosophenols gegen Diazoverbb. Schlüsse auf seine Konstitution nicht ziehen lassen. Als krystallisierende Reaktionsprodd. findet man allein das Nitrosooxydiphenyl und das Nitrosooxydiphenylbenzol, und zwar sind beide Verbb. in dem beim Ansäuern der filtrierten alkal. Fl. mit Essigsäure aus-

fallenden, sich harzig zusammenballenden Nd. enthalten. Da die Stellung der NO zur OH-Gruppe durch den Weg der B. beider Körper gegeben war, so blieb nur noch der Ort des Eintritts der Phenylgruppen zu bestimmen. Für Nitrosooxydiphenyl wurde (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2935; C. **99**. II. 1114) Formel I. (die Formulierung ist der Einfachheit halber die eines Nitrosophenols, nicht die eines Chinonoxims) wahrscheinlich gemacht; da Nitrosooxydiphenylbenzol wohl erst sekundär aus primär gebildetem Nitrosooxydiphenyl entsteht, so ist jenes mutmaßlich nach Formel II. konstituiert.



Experimentell mußte sich diese Erwägung durch die Einw. von NH_2OH auf die Chinone prüfen lassen, welche beim Oxydieren der durch Reduktion aus den Nitrosoverbb. entstehenden Amidophenole erhalten werden, denn nach den Beobachtungen KEHRMANN's (LIEBIG's Ann. **310**. 89; C. **1900**. I. 253) erschweren Substituenten in Orthostellung zum Chinonsauerstoff den Ersatz desselben durch die Oximidogruppe erheblich. Da nun thatsächlich sowohl im Phenyl-, wie Diphenylbenzochinon nur je ein O-Atom durch NOH ersetzt wurde, und die entstehenden Monoxime in jeder Beziehung den aus Nitrosophenol und Diazobenzol sich bildenden Verbb. glichen, so ist dadurch bewiesen, daß den Chinonen die den Formeln I. und II. entsprechenden Schemata III. und IV. zukommen.

Außerdem wird o-Oxydiphenyl durch konz. HNO_3 in das gleiche Dinitroderivat übergeführt, das auch aus Nitrosooxydiphenyl entsteht, wodurch die Orthostellung der C_6H_5- zur OH-Gruppe bewiesen ist. Dagegen entsteht kein dem Nitrosooxydiphenylbenzol entsprechendes Prod. aus Diazobenzol und dem in o-Stellung substituierten Nitroso-o-kresol.

5-Nitroso-2-oxydiphenyl (I.). Grünliche, metallglänzende oder, durch die Benzoylverb. gereinigt, goldgelbe Blättchen (aus Essigsäure), zers. sich bei 170—172° resp. 174—175°; unl. in k., wl. in sd. W., ll. in A., Ä., Chlf., zll. in Alkalicarbonatlsg. Die Na-Verb. in fester Form zu isolieren, gelang nicht. *Benzoylverbindung*, $C_{19}H_{13}O_3N$. Braungelbe Blättchen (aus Chlf. und A.), F. 174—175° (Gasentw.) — *5-Amido-2-oxydiphenyl*, $C_6H_5 \cdot C_6H_3OH^2NH_2^5$. B. durch Reduktion der Nitrosoverb. mittels Zinn und HCl; farblose, an der Luft sich bald bräunende Krystallnadeln (aus verd. A.), F. 192°. Chlorhydrat färbt sich an der Luft u. im Lichte grünlich, F. etwa 214°. — *Phenylbenzochinon* (III.), $C_{12}H_8O_2$. B. aus Amidooxydiphenyl durch Oxydation mit CrO_3-Gemisch. Braungelbe, glänzende Blättchen (aus verd. A. oder Eg.). Liefert beim Behandeln mit salzsaurem NH_2OH wieder 5-Nitroso-2-oxydiphenyl. In W. suspendiert, geht es beim Behandeln mit SO_2 in das *Chinhydron*, $C_{12}H_8O_2 \cdot C_{12}H_{10}O_2$, schwarze Blättchen mit violettem Flächenschimmer (aus verd. Eg.), F. 174 bis 176°, über; als Zwischenprod. entsteht dies auch bei der Reduktion des Chinons durch Zinkstaub in essigsaurer Lsg., wobei sich aber hauptsächlich *2,5-Dioxydiphenyl*, $C_6H_5 \cdot C_6H_3(OH)_2^{2,5}$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 96—98°, bildet. — *Dianilidophenylbenzochinon*, $C_6H_5 \cdot C_6H \cdot O_2^{2,5}(NH \cdot C_6H_5)_2^{3,6}$. Schwarze, blauviolett schillernde Nadeln (aus Essigsäure), F. 195—196°. — *5-Nitro-2-oxydiphenyl*, $C_6H_5 \cdot C_6H_3 \cdot OH^2 \cdot NO_2^5$. B. durch Oxydation der fein verteilten Nitrosoverb. mittels verd. HNO_3. Gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 126—128°. *Benzoylverbindung*, farblose, atlasglänzende Nadeln (aus verd. A.), F. 120°. — *3,5-Dinitro-2-oxydiphenyl*, $C_6H_5 \cdot C_6H_2OH^2 \cdot (NO_2)_2^{3,5}$. B. aus fein verteiltem Nitrosooxydiphenyl durch verd. HNO_3 beim Erwärmen. Bernsteingelbe, rautenförmige oder prismatische Krystalle (aus Chlf. + A.),

F. 203—204°. Die gleiche Verb. wird beim Nitrieren des nach GRAEBE u. SCHESTAKOW (LIEBIG's Ann. **284**. 317) dargestellten *o-Oxydiphenyls* in Eg.-Lsg. erhalten.

5-Nitroso-2-oxy-1,3-diphenylbenzol (II.). Olivgrüne oder, durch die Benzoylverb. gereinigt, goldgelbe Blättchen (aus Eg.), die sich bei 242—244° zers.; wl. in Methyl- und Äthylalkohol, leichter l. in Chlf., Ä. und sd. Eg. Liefert bei Einw. von HNO_2 keine entsprechende Nitroverb. *Benzoylverbindung*, goldbraune Prismen oder Nadeln (aus Chlf. + A.), F. 163—164° (Zers.). — *5-Amido-2-oxy-1,3-diphenylbenzol*, $C_6H_2 \cdot (C_6H_5)_2^{1,3}OH^2NH_2^5$. B. durch Reduktion der Nitrosoverb. mittels Zinn und HCl. Perlmutterglänzende, an der Luft sich rosenrot färbende Blätter (aus verd. A.), F. 146 bis 147°. Chlorhydrat, F. etwa 240° (Zers.). Durch Oxydation mittels CrO_3-Gemisch entsteht aus dem Amidophenol *1,3-Diphenylbenzochinon* (IV.), $C_6H_2(C_6H_5)_2^{1,3}O_2^{2,5}$, ziegelrote Nadeln (aus A. oder Essigsäure), F. 137—138°, das durch Oximierung wieder in das Nitrosooxydiphenylbenzol übergeführt und durch Zinkstaub und Eg. in der Kälte zum *2,5-Dioxy-1,3-diphenylbenzol*, $C_6H_2(C_6H_5)_2^{1,3}(OH)_2^{2,5}$, an der Luft sich rötlich färbende, glatte Nadeln (aus verd. A.), F. 177—178°, reduziert wird. Beim Erhitzen mit Zinkstaub geht letzteres nur teilweise in Diphenylbenzol über. — *Anilido-diphenylbenzochinon*, $C_6H(C_6H_5)_2^{1,3}O_2^{2,5}NHC_6H_5^4$. Dunkelrotes Krystallpulver (aus Alkohol); F. 167°.

3-Methyl-5-nitroso-2-oxydiphenyl, $C_6H_2 \cdot C_6H_5^1OH^2CH_3^3NO^5$. B. analog der nicht methylierten Verb. aus Nitroso-o-kresol und Diazobenzolchlorid. Gelbe Blättchen (aus verd. A. oder Essigsäure), F. ca. 170° (bei 182—183° Zers.). *Benzoylverbindung*. Hellgelbe Nädelchen (aus Chlf. + A.), F. 170—172°. (LIEBIG's Ann. **312**. 211—34. 8/8. Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

Giovanni Ortoleva, *Über eine neue Bereitungsweise der Jodoso- und Jododerivate.* WILLGERODT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 853; C. **1900**. I. 973) hat die vom Vf. (Giornale della Società di Scienze Naturali et Economiche di Palermo **23**. 1; C. **1900**. I. 722) angegebene Darstellungsweise der Jodoso- und Jododerivate bei Ggw. von Pyridin nur für eine Variation seiner Methode erklärt, bei der man zur Bindung der Salzsäure anorganische Basen und Carbonate verwendet. Wenn auch Vf. die Wirkung des Pyridins durchaus nicht für vergleichbar mit der der anorganischen Basen hält, hat er doch, um nicht das Arbeitsgebiet von WILLGERODT zu stören, sich mit der Prüfung seiner Methode an meist bereits bekannten Jodoso- und Jododerivaten begnügt.

Aufser *Jodoso-* und *Jodobenzol*, *p-Jodoso-* und *p-Jodotoluol* hat Vf. in gleicher Weise, wie früher angegeben (l. c.), noch dargestellt: *o-Jodosotoluol* aus o-Jodchlortoluol, F. 85—87°, 5 g Pyridin und 50 ccm W. — *m-Jodosotoluol*, C_7H_7OJ, bisher unbekannt. Gelbliche, amorphe M., bei 180—185° unter Gasentw. sich zers., l. in k. Eg. Aus dieser Lsg. setzt es sich in Form seines *Acetats*, weifse Nadeln, F. 147 bis 149° unter Zers., ab. — *m-Jodotoluol* aus m-Jodtoluol. Weifse, flockige M., die lufttrocken bei ca. 200° explodiert. (Vgl. BAMBERGER und HILL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 533; C. **1900**. I. 659.) — *4-Jodo-m-xylol*. Aus dem nach WILLGERODT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 843; C. **1900**. I. 972) bereiteten 4-Jod-m-xylylchlorid liefs sich nicht das entsprechende *4-Jodoso-m-xylol* gewinnen. Vielmehr geht die dabei entstehende M. bei kurzem Erhitzen in das *4-Jodo-m-xylol*, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(JO_2)^4$, über, das auch direkt aus dem 4-Jod-m-xylol nach der Methode des Vf.'s erhalten werden konnte. Das rohe 4-Jodo-m-xylol stellt eine weifse M. dar, die bei 162° explodiert. Aus ihrer Lsg. zu w. Eg. gewinnt man es wieder in Form einer gelatinösen M., die bei 180° explodiert. — *α-Jodosonaphtalin*, F. 135—145° unter Gasentw., l. in k. Eg., hatte sich bisher nicht rein gewinnen lassen. (Vgl. WILLGERODT und SCHLÖSSER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 694; C. **1900**. I. 814.) Sein *Acetat* schm. unter Zers. bei 170—175°. — *α-Jodonaphtalin*, bisher unbekannt, bildet eine weifse

M., l. in h. Eg., explodiert bei 155°. — *o-Jodosobenzoësäure.* Weifse Nadeln, F. 209 bis 210° unter Zers. [ASKENASY und V. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1351) 209—211°]. Aus der o-Jodbenzoësäure die o-Jodobenzoësäure zu gewinnen, gelang nicht, vielmehr entstand ebenfalls die o-Jodosobenzoësäure, als zu einer Lsg. von 0,25 g o-Jodbenzoësäure in 2 g Pyridin 10 ccm Chlorwasser hinzugegeben wurden. Ganz analog wie die o-Säure verhielt sich die m-Jodbenzoësäure, aus der immer nur die *m-Jodosobenzoësäure*, F. 165—170° unter Zers. (WILLGERODT, F. 165 und 175 bis 180°), erhalten werden konnte. Dagegen lieferte die Methode des Vf.'s in der entsprechenden p-Reihe immer nur die *p-Jodobenzoësäure*, bei 200—202° explodierend (vgl. WILLGERODT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2334), jedoch ging in diesem Falle die Rk. nur sehr langsam vor sich. — *o-Jodphenol* und *α-Jodthiophen* geben bei der Einw. von Chlor auf ihre wss. Pyridinlsg. anscheinend weder Jodoso-, noch Jododerivate, sondern amorphe gelbe Körper komplizierter Natur. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 1—15. 1/8. [Juni.] Palermo. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

E. Richard, *Über einige Wismutphenolverbindungen.* Im Wismutylhydrat, O : Bi·OH, läfst sich das O durch zweiatomige Phenolgruppen ersetzen; so vereinigt sich $C_6H_4(OH)_2$ mit dem Hydrat zu der Verb. $C_6H_4O_2$: Bi(OH). Die Vereinigung findet nur bei solchen Phenolen statt, bei denen die (OH)-Gruppen in der Orthostellung sich befinden. *Brenzkatechin* wirkt auf eine lauwarme Lsg. von Wismutbrechweinstein (BAUDRAN, Ann. Chim. Phys. [7] **19**. 536; C. **1900**. I. 965) unter B. von $C_6H_4O_2$: Bi(OH), ein zitronengelber, in W., A. u. Chlf. unl. Körper, der durch Schwefelsäure in seine Komponenten zers. wird; durch Salpetersäure werden Oxydationsprodd. des Wismutylbrenzkatechins gebildet; H_2S u. Sulfide färben die Verb. schwarz. Verd. HCl vereinigt sich wahrscheinlich zum Brenzkatechinwismutylchlorhydrat, das sehr zersetzlich ist und durch W. zum Hydrat zurückgebildet wird. — Wie Brenzkatechin wirkt auch *Homobrenzkatechin* auf Wismutylhydrat unter B. einer der vorigen ähnlichen Verb. mit gleichen Eigenschaften.

Unter den dreiatomigen Phenolen giebt das *Pyrogallol* mit O : BiOH die gleiche Rk., ebenso die Gallussäure u. der Methylester derselben. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 145—48. 15/8. [5/7.].) PROSKAUER.

C. Maselli, *Synthese des Oxymethylbenzoylsulfinids.* (Vorläufige Mitteilung.) Nach HENRY reagiert wss. Formaldehyd unter Umständen mit substituierten aliphatischen Aminen in seiner Hydratform $CH_2(OH)_2$ unter B. von Derivaten des Amidomethylalkohols, $CH_2(OH)(NHR)$. Beim Erhitzen von in W. gel. Formaldehyd mit Imiden aromatischer SS. $(R)(R_1)NH$ bilden sich analog Körper vom Typus $(R)(R_1)N \cdot CH_2(OH)$, deren erster Repräsentant, das *Oxymethylphtalimid* von F. SACHS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1225. 3230; C. **98**. II. 36; **99**. I. 346) dargestellt worden ist. Dieser Körper zers. sich besonders bei Ggw. von starken Basen unter Freiwerden des Formaldehyds, reduziert nicht ammoniakalische Silberlsg., wohl aber alkalisch-ammoniakalische Silberlsg. oder NESSLER's Reagens, letzteres sofort u. in der Kälte. Auch das dem Phtalimid nahestehende *Benzoylsulfimid (Saccharin)* reagiert beim Erhitzen desselben (5 g) mit 50 ccm einer 10%ig. wss. Formaldehydlsg. gemäfs der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH + HO \cdot CH_2 \cdot OH = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N \cdot CH_2 \cdot OH + H_2O$$

unter B. des *Oxymethylbenzoylsulfinids*, $C_9H_7O_4NS$, prismatische Krystalle, F. 225° unter teilweiser Zers., unl. in k. W., l. in w. A., in Toluol, o-Xylol, unl. in Chlf., Lg., CS_2 und Bzl. Färbt sich nicht mit fuchsinschwefliger S., zeigt analoge Reduktionswirkungen, wie das Oxymethylphtalimid. — Vf. hofft, bald weitere Mitteilungen

über das Verhalten von Imiden gegen Formaldehyd und seine Homologen machen zu können. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 31—35. 1/8. [April.] Catania. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Siegfried Ruhemann und **Fred. Beddow**, *Kondensation von Phenolen mit Estern der Acetylenreihe.* I. Teil. *Einwirkung von Phenolen auf Phenylpropiolsäureester.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. C. **1900**. II. 247.) *β-Phenoxyzimmtsäure*, $C_{15}H_{12}O_3$. Nadeln aus A. F. 143°. Der *Äthylester*, $C_{17}H_{16}O_3$, bildet Prismen (aus PAe.). F. 73—74°. Kp_{10}. 204—205°. — *Phenoxystyrol*, $C_6H_5 \cdot C(OC_6H_5) : CH_2$. Öl. Kp_{14}. 151°. D_{17}^{17}. 1,10729. — *β-o-Kresoxyzimmtsäure*, $C_{16}H_{14}O_3$. F. 133—134°. *Äthylester*, $C_{19}H_{18}O_3$. Kp_{10}. 212—213°. — *o-Kresoxystyrol*, $C_{15}H_{14}O$. Kp_{10}. 158°. D_{19}^{19}. 1,0554. — *β-p-Kresoxyzimmtsäure*, $C_{16}H_{14}O_3$. Nadeln aus A. F. 136—137°. *Äthylester*, $C_{19}H_{18}O_3$. Nadeln. F. ca. 73°. Kp_{10}. 216—217°. — *p-Kresoxystyrol*, $C_{15}H_{14}O$. Kp_{10}. 162—163°. D_{16}^{16}. 1,0514. — *β-α-Naphtoxyzimmtsäure*, $C_{19}H_{14}O_3$. Nadeln. F. 152—153°. *Äthylester*, $C_{21}H_{18}O_3$. Kp_{16}. 270°. — *β-α-Naphtoxystyrol*, $C_{18}H_{14}O$. Kp_{16}. 212°. (J. Chem. Soc. London **77**. 984—90. August. Cambridge. Gonville and Cajus College.) PRAGER.

Wl. Markownikow und **Wl. Tscherdynzew**, *Aus dem Gebiet der cyklischen Verbindungen. Über einige tertiäre Derivate des Heptanaphtens.* (Kurze Mitteilung.) Das *tertiäre Nitroheptanaphten*, $\begin{matrix} CH_2-CH_2-CNO_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{matrix}$, ist rein dargestellt worden. Kp_{20}. 109—110°; D_0^0. 1,0367; D_0^{20}. 1,025. Erstarrt in der Kälte zur glasartigen M. mit dem F. —71°. Riecht nach Terpentin. — Das *tertiäre Amidoheptanaphten* hat einen F. —96° und Kp. 141°. Es raucht nicht an der Luft. Das salzsaure Salz hat den F. 256—257°. Das Bromaurat, $C_7H_{13}NH_2Br \cdot AuBr_3$, krystallisiert in flachen, dunkelbraunen Prismen und ist in W. wl. Ferner wurde das in goldigen Nadeln krystallisierende Chloraurat u. das ziegelrote Oktaeder bildende Platinchloriddoppelsalz dargestellt. — Das tertiäre *Heptanaphtenol* (I.) wurde aus einem reinen Salz des Amins und Natriumnitrit erhalten. F. 12°; Kp_{742}. 155° unter teilweiser Veränderung. — Das *tertiäre Chlorid* hat einen Kp_{40}. 53—55° ohne Zers. Bei gewöhnlichem Druck ist das Kp. 148—151° unter Zers. — *α-Naphtylen* (II.) wird gleichzeitig mit dem

I. $\begin{matrix} CH_2-CH_2-COHCH_3 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} CH_2-CH_2-CCH_3 \\ | \qquad\quad \| \\ CH_2-CH_2-CH \end{matrix}$

Naphten aus dem tertiären Amin gewonnen. Kp_{747}. 108°. Die Vff. vermuten, daſs beim Erhitzen das Heptanaphtenol eine Art Isomerisation erleidet, und daſs bei der Einw. von HCl auf diesen A. strukturisomere Chloride zu erhalten sind. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 302—3. 23/7. [3/4.] Moskau. Univ.-Lab.) LUTZ.

Wl. Markownikow, *Über einige sekundäre Derivate des Heptanaphtens.* (Vorläufige Mitteilung.) Es werden genaue physikalische Daten für das *β-Methylnaphtenol-1,3* angeführt: Die sirupöse Fl. erstarrt beim Abkühlen zu einer glasartigen M. vom F. —47°; Kp_{769}. 173,7—174° ohne Zers.; D_0^0. 0,9286, D_0^{20}. 0,9158; sie l. sich in 97 Tln. W. — Die Halogenderivate dieses Naphtenols nimmt Vf., im Gegensatz zu WALLACH u. SELINSKI, als aus einem Gemisch von zwei Isomeren (Stereoisomeren) bestehend an, die sich in verschieden groſsen Mengen bilden, je nach der Temperatur, bei der die Halogenwasserstoffsäure zur Einw. gelangt. Die eine der isomeren Verbindungen ist stets beständiger als die andere. Aus den Halogenverbb. erhält man durch Abspaltung von Halogenwasserstoff mittels alkohol. Kali das *β-Naphtylen*, $\begin{matrix} CH_2-CH=CH \\ | \qquad\quad | \\ CH_2-CH_2-CHCH_3 \end{matrix}$ (?), vom Kp_{769}. 103°. Hierbei geht die Rk. aber nur teilweise

vor sich. — Vf. behält sich vor, die durch vorstehende Mitteilung aufgeworfenen Fragen experimentell aufzuklären, insbesondere, ob nicht der entsprechende A. selbst (oder auch das Keton) aus einem Gemisch zweier Isomeren besteht. (Journ. russ. phys.-chem. **32**. 303—5. 23/7. Moskau. Univ.-Lab.) LUTZ.

Wl. Markownikow, *Über die Oxydation cyklischer Verbindungen.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 305—7. 23/7. [26/3.] Moskau. Univ.-Lab. — C. **1900**. II. 315.) LUTZ.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* (48. Abhandlung.) *Über Ringsprengung cyklischer Ketone.* In seiner letzten Abhandlung (LIEBIG's Ann. **309**. 1; C. **99**. II. 946) hat Vf. nachgewiesen, daſs die Überführung cyklischer Ketoxime in Nitrile eine allgemein gültige Rk. ist. Um sie aber für die Zwecke der Konstitutionsbestimmung oder zur Darst. bisher noch nicht bekannter ungesättigter SS. verwerten zu können, erschien es wünschenswert, die Rk. so zu gestalten, daſs die Ringsprengung der cyklischen Oxime bei einheitlichem Reaktionsverlaufe in durchsichtiger Weise und ohne Bindungsverschiebungen, die bei Anwendung von P_2O_5 durchaus nicht ausgeschlossen sind, vor sich geht. Bei den gesättigten cyklischen Ketonen verschiedener Ringsysteme ist dies dadurch gelungen, daſs man die Cykloketoxime zunächst in Cykloisoxime überführt, die sich unter geeigneten Bedingungen glatt zu gesättigten Amidosäuren der Fettreihe aufspalten lassen.

Die Isomerisation der gesättigten Ketoxime, die weit besser als durch das bisher meist benutzte PCl_5 durch konz., mit etwas Eg. oder W. verd. H_2SO_4 bewirkt wird, erfolgt ganz analog dem BECKMANN'schen Schema, und zwar stets so, daſs sich N zwischen zwei C-Atome des Ringes als NH-Gruppe einschiebt u. somit ein Kohlenstoffstickstoffring, ein *Laktam*, entsteht, wobei die pentacyklischen Ketoxime *α-Piperidone* (I.) liefern, während die Reaktionsprodd. der hexa- und heptacyklischen Ketoxime Verbb. mit einem Sieben- (II.), resp. Achtring (III.) sind.

$$\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!C:NOH = \begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CO\\ CH_2\cdot CH_2\cdot NH\end{matrix} \quad \text{(I.)}$$

$$\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\cdot C:NOH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CO\end{matrix}\!\!>\!NH \quad \text{(II.)}$$

$$\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!C:NOH = \begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\end{matrix} \quad \text{(III.)}$$

Die Laktame lassen sich leicht hydrolytisch zu *δ*-, *ε*- und *ζ*-Amidosäuren aufspalten, aus denen unter gewissen Bedingungen auch ungesättigte SS. mit Fernstellung der Doppelbindung vom Carboxyl, z. B. aus Suberon eine *ε-ζ*-ungesättigte S., zu erhalten sind; die Regel, daſs nur *β*-Oxysäuren zur B. ungesättigter SS. neigen, ist dahin zu erweitern, daſs auch Oxysäuren mit groſser Fernstellung des Hydroxyls vom Carboxyl dazu befähigt sind.

Während die Laktame einerseits zu Amidosäuren aufspaltbar sind, gehen sie andererseits durch H_2O-Entziehung in Nitrile ungesättigter SS. über; die Bedingungen für diesen, durch verd. H_2SO_4 bewirkten Übergang bleiben noch zu ermitteln. Bei der wiewohl ziemlich glatt, aber nicht quantitativ erfolgenden Überführung der cyklischen Ketoxime in Laktame entstehen als Nebenprodd. durch Aufspaltung der Laktame Amidosäuren, sowie kleine Mengen flüchtiger, stark narkotisch riechender Basen (Pyridone?), die giftig zu sein scheinen, während den reinen Laktamen diese Eigenschaft wohl nicht zukommt. Dahingegen geben letztere gewisse „Alkaloidrkk.", so z. B. hochrote Ndd. mit Jodwismut-Jodkaliumlsg.; charakteristisch sind auch für

manche die zunächst ölig ausfallenden, aber gut krystallisierenden Goldsalze der allgemeinen Formel $(Laktam)_2HCl \cdot AuCl_3$.

I. Umformungen pentacyklischer Ketone. 1. *Pentanon.* Erwärmt man Pentanonoxim mit dem doppelten Volum starker H_2SO_4 (100 ccm konz. H_2SO_4, 20 ccm H_2O) über kleiner Flamme bis zum Aufwallen, so nimmt Chlf. aus der mit W. verd. und vorsichtig mit NaOH alkal. gemachten Fl. das *Pentanonisoxim (α-Piperidon)* (I.) auf, Kp. 258—262°, Kp_{14}. 137°, das beim Impfen erstarrt und beim Einleiten von HCl in die trockene äth. Lsg. ein sehr zerfließliches, bei etwa 155 bis 160° schm. Chlorhydrat liefert. Erwärmt man α-Piperidon, das man in Chlf. gelöst hat, mit ungefähr der dreifachen Menge P_2O_5 nach dem Verjagen des Lösungsmittels längere Zeit ziemlich stark im Sandbade, so findet sich unter den Reaktionsprodd. Pyridin (F. des Pt-Doppelsalzes 233—234°). Die aus dem Isoxim bei dreistündigem Erhitzen mit 20%iger HCl auf 150° entstehende Amidosäure, F. 157—158° (bei 159° Zers. unter Aufschäumen), ist identisch mit *δ-Amidovaleriansäure* (*Homopiperidinsäure*); ihre *Benzoylverbindung* schm. bei 106—107°, mitunter schon bei 94°, wird fest und schm. dann wieder bei 106°. $NaNO_2$ setzt sich mit dem Chlorhydrat der Amidosäure offenbar zu einer Oxysäure um, die durch H_2O-Abspaltung *Allylessigsäure* liefert.

2. *Cyklo-β-methylpentanon.* Die in PAe. wl., bei 86° schm. Modifikation des Cyklo-β-methylpentanonoxims wird analog dem Pentanonoxim durch starke H_2SO_4 in das *Isoxim* umgelagert, dem jedoch kleine Mengen einer flüchtigen Base beigemischt sind. In ganz reinem Zustande krystallisiert das Isoxim, ein (β- oder γ-) *Methyl-α-piperidon*, $C_6H_{11}ON$, IV. oder V., in durchsichtigen, spröden, luftbeständigen

$$\begin{array}{c} \text{IV.} \\ CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \!\!> C : NOH = \begin{array}{c} CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} \text{V.} \\ CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \end{array}$$

Krystallnadeln (aus trockenem Bzl. + PAe.), F. 87°, Kp_{15}. 147—148°, $[\alpha]_D = +75{,}154°$ in wss. Lsg.; sll. in W. Liefert in trockener äth. Lsg. mit HCl-Gas ein luftbeständiges, anscheinend einheitliches Chlorhydrat, F. 148—149°, das beim Erhitzen (3 Stdn.) mit dem dreifachen Gewicht 20%ig. HCl auf 150° eine in W. sll., in wss. Lsg. schwach rechtsdrehende *Amidocapronsäure* (*δ-Amido-(γ- oder β-)methylvaleriansäure*), F. 133—135° (Aufschäumen), liefert.

II. Umformungen hexacyklischer Ketone. 1. *Cyklohexanon.* Cyklohexanonoxim läßt sich ebenfalls mittels H_2SO_4 unter den bei den Pentanonoximen angegebenen Bedingungen zum *Cyklohexanonisoxim*, $C_6H_{11}ON$ (II.), durchsichtige Krystalle (aus Ä.), F. 68—70°, Kp_{12}. 139°, umlagern; sein zerfließliches Chlorhydrat giebt ein bei 73—75° schm. Golddoppelsalz, $(C_6H_{11}ON)_2HCl \cdot AuCl_3$, und spaltet sich beim Erhitzen mit wss. HCl zum Chlorhydrat der *ε-Amidonormalkapronsäure* (*ε-Leucin;* Gabriel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1270; C. **99**. I. 1286), F. 201—202° (Aufschäumen), auf. Erwärmt man das Chlorhydrat der Amidosäure in wss. Lsg. mit $NaNO_2$, so entsteht unter N-Entw. neben anderen, nicht untersuchten Produkten *δ-ε-Hexensäure*, $CH_2 : CH(CH_2)_3 \cdot COOH$, Kp. 208—210°, D^{23}. 0,962, n_D^{23}. 1,4345, die, mittels $KMnO_4$ hydroxyliert, durch CrO_3 zu einem Gemisch von Glutar- und Bernsteinsäure oxydiert wird.

2. *Cyklo-β-methylhexanon.* Die Isomerisierung des Oxims läßt sich wie beim Methylpentanonoxim auch durch Schwefelsäurehydrat bewirken. Das entstehende Gemisch der Isoxime (Liebig's Ann. **309**. 2; C. **99**. II. 946) enthält geringe Mengen einer narkotisch riechenden, flüchtigen Base. Zur Trennung der Isomeren werden die in Ä. wl. Anteile des im Vakuum destillierten Rohprod. mehrmals aus trockenem Bzl. und PAe. umkrystallisiert, bis man ein bei 105°, resp. 105—106° schm. Prod.,

α-Isoxim, erhält; das in überwiegender Menge entstehende *β-Isoxim* läfst sich in ähnlicher Weise, aber seiner gröfseren Löslichkeit wegen weit schwieriger rein und von konstantem F., der übrigens höher, 68—69°, als früher gefunden wurde, erhalten. Beide Verbb. besitzen in wss. Lsg. gleich gerichtetes, aber verschieden grofses Drehungsvermögen ($[\alpha]_D$ für das *α*-Isoxim —36,12°, für das *β*-Isomere —22,206°), daraus läfst sich schliefsen, dafs, falls die Rk. beim *β*-Methylhexanonoxim ebenso verläuft, wie beim Hexanonoxim, das Isoxim des Methylhexanons einen Siebenring enthält, und dafs die *α*- u. *β*-Modifikationen des *β*-Methylhexanonisoxims nach VI. und VII. zu formulierende (chemisch) Isomere sind.

VI. $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2$ / $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH$

VII. $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2$ / $CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO$

VIII. $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO$ / $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(CH_3)_2$ / $>NH$

Wie Vf. in Gemeinschaft mit **L. Ottemann** ermittelte, werden beide isomeren Isoxime durch konz. HCl leicht zu salzsauren Amidosäuren aufgespalten; die aus dem *α*-Isoxim entstehende, in W. sll. *Amidosäure*, $C_7H_{15}O_2N$, schm. bei 187—188° (Aufschäumen), während die in W. gleichfalls sll. isomere S. aus *β*-Isoxim bei 145 bis 147° (Zers.) schmilzt. Ihre Chlorhydrate verhalten sich bei der Umsetzung mit $NaNO_2$ analog; die Menge der direkt bei der Umsetzung entstehenden ungesättigten SS. $C_7H_{12}O_2$ ist aber nur gering. Für das Reaktionsprod. aus der *β*-Amidosäure wurde vorläufig Kp. 220—225° beobachtet.

3. *Menthon* (*Methyl-2-isopropyl-1-hexanon*). *l-Menthonisoxim* (LIEBIG's Ann. **278**. 304; C. **94**. I. 1032) liefert beim Erhitzen mit der dreifachen Menge 25%ig. HCl auf 160° oder bei mehrstündigem Kochen das luftbeständige, in wss. Lsg. linksdrehende Chlorhydrat einer *Amidodecylsäure*, $C_{10}H_{21}O_2N$, gut ausgebildete Krystalle (aus W.), F. 194—195° (Aufschäumen), kaum l. in k. A. und Ä. Beim Schmelzen geht sie unter H_2O-Verlust wieder in das Isoxim, F. 119—120°, über. — *Benzoylverbindung*, $C_9H_{16}(COOH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, Krystalle (aus verd. Methyl- oder Äthylalkohol), F. 127 bis 128°. — *Äthylester*, $C_9H_{18}(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Dickes, an der Luft allmählich (durch CO_2-Aufnahme?) fest werdendes Öl, F. 50—53°, Kp_{12}. 136—137°. Die bei der Umsetzung der salzsauren Amidosäure mit $NaNO_2$ neben anderen Prodd. gebildete ungesättigte *Decylensäure*, $C_{10}H_{18}O_2$ (die zunächst gebildete Oxysäure wird wahrscheinlich identisch sein mit der von OEHLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 29; C. **96**. I. 548 und v. BAEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3621; C. **1900**. I. 295 beim Aufspalten des Menthons erhaltenen Säure sein), ist, wie ein Vergleich zeigt, identisch mit der früher beschriebenen *Menthonensäure* (LIEBIG's Ann. **296**. 125; C. **97**. II. 121):

Menthonensäure . .	Kp. 257—261°	D. 0,918	n_D. 1,4510	F. d. Amids	104—105°
S. aus Amidodecylsäure	„ 257—259°	„ 0,92	„ 1,4496	„	104—105°.

Für Menthonensäure ist früher die Formel $(CH_3)_2 \cdot C : CH(CH_2) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$ wahrscheinlich gemacht worden; daraus würde für Amidodecylsäure die Formel $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und für Menthonisoxim Schema VIII. folgen, deren Richtigkeit durch Kontrollverss. zu prüfen ist.

4. *Tetrahydrocarvon* (*Methyl-1-isopropyl-2-hexanon*). Das bei 105° schm. Tetrahydrocarvonoxim läfst sich leicht durch Eg.-H_2SO_4-Gemisch (1 Vol. Eg., 2 Vol. konz. H_2SO_4) zum *β-Isoxim* des Tetrahydrocarvons isomerisieren. Beim Erhitzen mit wässeriger HCl wird dieses zu einer in A. und Ä. unl., in k. W. wl. *Amidosäure*, $C_{10}H_{21}O_2N$, kleine Krystalle (aus W.), F. 201—202° (Aufschäumen), aufgespalten, die nach Verss. von **L. Fresenius** bei Einw. von HNO_2 ebenfalls eine *Decylensäure*,

$C_{10}H_{18}O_2$, Kp. 257—260°, D_{20}. 0,936, n_D^{20}. 1,4544, liefert. Eine Entscheidung zwischen den für diese Verbb. aus Tetrahydrocarvon in Betracht kommenden Formeln ist noch nicht getroffen worden.

III. Umformungen eines heptacyklischen Ketons (Suberon). Das durch Isomerisierung mittels mäfsig konz. H_2SO_4 erhältliche *Suberonisoxim* (LIEBIG's Ann. **309**. 19; C. **99**. II. 947) zeigt ausgeprägt basischen Charakter und giebt mit Alkaloidreagenzien Ndd. Golddoppelsalz, $(C_7H_{13}ON)_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, F. 95—96,5°. Beim Aufspalten des Isoxims mit 20%ig. HCl erhält man eine in absol. A. und Ä. unl., aus W. krystallisierende *Amido-n-heptylsäure (ζ-Amidoönanthylsäure)*, F. 186 bis 187° (Aufschäumen, Zers.), deren Chlorhydrat beim Erwärmen mit konz. $NaNO_2$-Lsg. eine *ε-ζ-Heptylensäure*, $CH_2 : CH(CH_2)_4 \cdot CO_2H$, Kp. 225—227°, D^{17}. 0,952, n_D^{17}. 1,4425, liefert. Nach vorangehender Hydroxylierung wird diese durch CrO_3-Gemisch zu norm. Adipinsäure oxydiert, während aus der Amidoönanthylsäure selbst durch Oxydation mit $KMnO_4$ neben geringen Mengen einer C-ärmeren S. eine Dicarbonsäure mit 7 C-Atomen, zweifellos Pimelinsäure, entsteht; diese kann sich aber nur bilden, wenn die NH_2-Gruppe in der Amidosäure in ζ-Stellung zum Carboxyl steht. Dadurch ist bewiesen, dafs Suberonisoxim, entsprechend Formel III., einen Achtring enthält; es ist also das ζ-Laktam, welches dem durch Oxydation des Suberons (v. BAEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 862; C. **1900**. I. 1022) entstehenden ζ-Lakton entspricht. (LIEBIG's Ann. **312**. 171—210. 8/8. Göttingen. Chem. Inst. der Univ.) HELLE.

Arthur Lapworth, *Derivate des Cyancamphers und der Homocamphersäure.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. C. **1900**. I. 96.) Die Untersuchung liefert als theoretisches Ergebnis das folgende Argument gegen die Annahme eines Tetramethylenringes im Camphermolekül, mithin gegen die BOUVEAULT'sche Campherformel. Aus α-Bromhomocamphersäure, $CO_2H \cdot C_8H_{14} \cdot CHBr \cdot CO_2H$, erhielt der Vf. durch HBr-Abspaltung (mittels Chinolins) eine ungesättigte Säure, $CO_2H \cdot C_8H_{13} : CH \cdot CO_2H$, die als Dehydrohomocamphersäure bezeichnet wurde. Diese liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Oxalsäure und Camphononsäure, $CO_2H \cdot C_9H_{12}O$. Damit ist erwiesen (was nach früheren Unterss. wahrscheinlich war), dafs in der Camphononsäure die Gruppe $>CO$ dieselbe Stelle einnimmt wie die Gruppe $>C : CH \cdot CO_2H$ in der Dehydrohomocamphersäure, d. i. wie die Gruppe $>CH \cdot CO_2H$ in der Camphersäure. Da nun aber die Camphononsäure nach früherer Unters. als eine γ-Ketonsäure erkannt worden ist, so folgt, dafs sich die beiden Carboxyle der Camphersäure nicht in der „Bernsteinsäurestellung" befinden können, mithin die Annahme des Tetramethylenringes im Campher nicht zulässig ist.

Den schon referierten experimentellen Ergebnissen der Unters. ist noch folgendes hinzuzufügen. — *Bromcyancampher*, $C_8H_{16}<\begin{matrix}CBr \cdot CN\\ CO\end{matrix}$. B. Durch Zufügen von Hypobromitlsg. zu einer Lsg. von Cyancampher in Natronlauge. Die Verb. ist der entsprechenden Chlorverb. sehr ähnlich. F. 74—75°. — *Dehydrohomocamphersäure*, $CO_2H \cdot C_8H_{13} : CH \cdot CO_2H$. Der Diäthylester dieser Säure wird erhalten, wenn man Bromhomocamphersäureester mit dem doppelten Gewicht Chinolin erst 5 Minuten auf 210° und dann 2 Stunden auf 190° erhitzt. Die Säure krystallisiert aus konz. Ameisensäure in vierseitigen Platten vom F. 190—191°. Die S. ist ll. in A., Holzgeist, Essigäther, unl. in W., Bzl., Chlf., PAe. Sie nimmt Brom auf ohne HBr-Bildung. Ihre Oxydation erfolgt, wenn man ihre Lsg. in Soda 40 Stunden mit $KMnO_4$-Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur steht läfst. Oxydationsprodukte sind Oxalsäure und *Camphononsäure*, $CO_2H \cdot C_9H_{12}O$, von welcher ein Teil zu Camphoronsäure weiteroxydiert wird. (J. Chem. Soc. London **77**. 1053—71. August. London. School of Pharmacy.) PRAGER.

Max Bamberger und **Emil Vischner**, *Zur Kenntnis der Überwallungsharze.* (VI. Abhandlung.) *Trockene Destillation des Lariciresinols.* Vff. haben die bereits früher (Monatshefte f. Chemie **20**. 755; C. **99**. II. 881) in Aussicht gestellte trockene Dest. des Lariciresinols ausgeführt. Bei der Darst. des Lariciresinols aus dem Überwallungsharze der Lärche wurde fast nur die bei 97° schmelzende Modifikation erhalten, jedenfalls infolge Umlagerung der bei 169° schmelzenden Modifikation gelegentlich der wiederholten Krystallisation aus alkoh. KOH. Bei der trockenen Dest. des *Lariciresinols* entweichen CO_2 und gasförmige KW-stoffe; das Destillat besteht aus einer wss. Schicht, welche einen aldehydartigen Körper zu enthalten scheint, und einem teilweise erstarrenden Öle; aus diesem wurden *Pyroguajacin*, $C_{12}H_{10}(OCH_3)\cdot OH$, *Guajakol*, $C_7H_8O_2$, und eine Verb. vom F. 140° isoliert. (Monatshefe f. Chemie **21**. 564—70. 31/7. [17/5.*] Wien. Techn. Hochschule.].) PRAGER.

W. S. Mills, *Über Diphenyl- und Dialphyläthylendiamin, deren Nitroderivate, Nitrate und Merkurichloride.* (J. Chem. Soc. London. **77**. 1020—24. — C. **1900**. II. 98.) PRAGER.

R. Oliveri Tortorici, *Untersuchungen in der Pyrongruppe. VIII. Über das Diäthylkomenat* (vergl. PERATONER und LEONARDI, S. 384. 385). Der *Komensäurediäthylester*, $C_5H_2O_2(CO_2C_2H_5)(OC_2H_5)$, wird analog dem Mekonsäuretriäthylester aus dem frisch gefällten, sehr leicht zersetzlichen, gelben Silbersalz des entsprechenden Monoäthylesters (s. HOW, LIEBIG's Ann. **80**. 65), Jodäthyl und A. gewonnen und mittels fraktionierter Krystallisation aus W. von unverändertem Monoester getrennt. Schöne, nadelförmige, farblose Krystalle, $C_{10}H_{12}O_5 + H_2O$, F. 79—80°, l. in W., sll. in A., Ä., Chlf. u. Bzl.; durch Lg. werden die Benzollsgg. wieder gefällt. Beim 3—4-stünd. Kochen des Komensäurediäthylesters (4 g), in W. (20 ccm) suspendiert, am Rückflufskühler geht derselbe vollständig über in die bereits von MENNEL (J. pr. Chem. [2] **26**. 458) beschriebene *Äthylkomensäure*, $C_5H_2O_2(COOH)(OC_2H_5)$, aus W. farblose, seidenglänzende Nadeln, F. 239—240°. Durch Barythydrat wird diese S. (1 Mol.) genau nach dem Schema:

$$\begin{matrix} HOOC—O—CH \\ \| \qquad\quad \| \\ HC—CO—COC_2H_5 \end{matrix} + 3\,H_2O = \begin{matrix} COOH\cdot COOH + HCOOH \\ CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot OC_2H_5 \end{matrix}$$

in 1 Mol. Acetoläther, 1 Mol. Oxalsäure und 1 Mol. Ameisensäure gespalten, wie Vf. quantitativ nachweist. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 16—23. 1/8. [Mai.] Palermo. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH.

S. B. Schryver u. **F. H. Lees**, *Untersuchungen über Morphin.* I. Teil. (Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. C. **1900**. II. 340.) Die von den Vff. dargestellten Morphinderivate *Chlormorphid*, $C_{17}H_{18}O_2NCl$, *Brommorphid*, $C_{17}H_{18}O_2NBr$, *Desoxymorphin*, $C_{17}H_{19}O_2N$, u. *Isomorphin*, $C_{17}H_{19}O_3N$, sind alle ohne narkotische Wirkung. Möglicherweise ist dieses auf eine Unbeständigkeit des Morpholinringes zurückzuführen, welche schon durch geringe Veränderungen im Morphinmolekül hervorgerufen wird. Die Einw. von Eg-Anhydrid und Ag-Acetat auf Isomorphinjodmethylat führt nur zu minimalen Mengen N-freier Substanz; danach dürfte die Aufspaltung des Morpholinringes nicht am Stickstoff erfolgen; vielleicht hat das Isomorphin eine dem Morphothebaïn analoge Konstitution. (J. Chem. Soc. London **77**. 1024—39. August.) PRAGER.

Zd. H. Skraup, *Zur Konstitution des β-Isocinchonins.* Mit experimentellen Beiträgen von **H. Copony** u. **G. Medanich**. (Vgl. auch das folgende Ref.) Das β-Isocinchonin zeigt in seinem chemischen Verhalten in folgenden Punkten Übereinstimmung mit Cinchonin. Durch Anlagerung von HBr wird (analog der schon

bekannten Wirkung von HJ) dasselbe Hydrobromcinchonin gebildet wie aus Cinchonin selbst. Mit CH_3J werden, je nachdem dasselbe auf die Base oder das Jodhydrat des β-Isocinchonins einwirkt, zwei verschiedene quaternäre Jodmethylate gebildet, von denen (ganz ähnlich wie bei Cinchonin) das aus der Base erhaltene das beständigere ist. Dieses letztere wurde schon von JUNGFLEISCH und LÉGER (C. r. d. l'Acad. des sciences **106**. 357; C. **88**. 333) erhalten; sein F. liegt aber nicht, wie jene angeben, bei 253°, sondern bei 232,5°. Mit Phenylhydrazin tritt β-Isocinchonin nicht in Rk. Beim Erhitzen von saurem β-Isocinchoninsulfat auf 140° tritt Umlagerung in eine isomere Verb. ein; die Angabe von HESSE (LIEBIG's Ann. **260**. 219; C. **90**. II. 1010), daſs das saure Sulfat des β-Isocinchonins beim Erhitzen unverändert bleibe, ist daher irrtümlich. Während nun aber das aus Cinchonin beim Erhitzen seines sauren Sulfats entstehende Cinchonicin Ketoncharakter besitzt, ist die hier gebildete Base gegen Phenylhydrazin indifferent; sie ist deshalb als β-Isopseudocinchonicin bezeichnet worden. Eine fernere Abweichung vom Cinchonin zeigt das β-Isocinchonin bei seiner Oxydation mit Chromsäure. CO_2, Ameisensäure und Cinchoninsäure treten bei beiden Basen gleichmäſsig als Oxydationsprodd. auf; statt des aus Cinchonin ferner entstehenden Merochinens wird aber hier eine Verb. gebildet, der zwar ebenfalls die Zus. $C_9H_{15}O_2N$, aber ganz andere Eigenschaften zukommen, und die deshalb als β-Isomerochinen bezeichnet wird. Es ergiebt sich hieraus, daſs bei der Umlagerung des Cinchonins in β-Isocinchonin die chinolinartig konstituierte Hälfte des Moleküls erhalten geblieben ist, dagegen die „zweite Hälfte" desselben eine Veränderung erfahren haben muſs.

Über die Eigenschaften der erwähnten Verbb. ist das folgende zu erwähnen. *β-Isocinchonin*, $C_{19}H_{22}ON_2$. Das Chlorhydrat löst sich in ca. 50 Tln. k. W. Das Jodhydrat, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot HJ + H_2O$, bildet Nadeln vom F. 217°. Saures Sulfat, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot H_2SO_4 + 4^1/_2 H_2O$, (nicht $4H_2O$, wie früher angegeben). — *Hydrobromcinchonin*, $C_{19}H_{23}ON_2Br$. Löslich in 250—270 Tln. k. absol. A. Das Salz $C_{19}H_{22}ON_2Br \cdot 2HBr$, löst sich in ca. 60 Tln. k. W. — *β-Isocinchoninjodmethylat*, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot CH_3J$. a. Durch Erhitzen von Base, CH_3J und Holzgeist erhalten. F. 232,5°. Wird beim Erhitzen mit Sodalsg. nicht verändert. b. Aus β-Isocinchoninjodhydrat und der berechneten Menge CH_3J durch Erhitzen in einem Gemisch von Holzgeist und Chlf. Unbeständiges Öl. Leicht löslich in W., wl. in Sodalsg.; das Jodhydrat, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot HJ \cdot CH_3J$, bildet gelbe Nadeln, die beim Erhitzen dunkelrot werden, bei 190° sintern und bei 196° schmelzen; in A. und W. in der Kälte schwer l. — *β-Isopseudocinchonicin*, $C_{19}H_{22}ON_2$. Chlorhydrat, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot HCl + 3H_2O$. Derbe Krystalle. Löslich in 2 Tln. k. W. Neutrales Jodhydrat, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot HJ + 2H_2O$. Prismen, wl. in W. Saures Jodhydrat, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 2HJ + 3H_2O$. Gelbe Prismen. F. 163,5 bis 165°. Leicht löslich in W. u. A. — *Cinchoninsäure*, $C_{10}H_7O_2N$. Das Aurochlorat schmilzt bei 237°. — *β-Isomerochinen*, $C_{19}H_{15}O_2N$. Amorph. Leicht l. in W., fast unl. in absol. A. Optisch aktiv. Aurochlorat, $C_9H_{15}O_2N \cdot HAuCl_4$. Prismen. F. gegen 180°. In W. und A. in der Kälte schwer l. (Monatshefte f. Chemie **21**. 512 bis 534. 31/7: [3/5.*] Graz. Univ.-Lab.) PRAGER.

Zd. H. Skraup und **R. Zwerger**, *Über α- und β-Isocinchonin*. Die durch Anlagerung von HJ an Cinchonin, α- u. β-Isocinchonin entstehenden Verbb. erweisen sich sowohl durch die Übereinstimmung ihrer physikalischen Eigenschaften, als auch dadurch identisch, daſs bei der Wiederabspaltung von HJ (mittels alkoh. KOH) in allen drei Fällen qualitativ und quantitativ dieselben jodfreien Basen, α-Isocinchonin und Allocinchonin, entstehen. α- und β-Isocinchonin gleichen dem Cinchonin auch darin, daſs sie sich beim Erhitzen ihrer sauren Sulfate auf 140° in isomere Basen umwandeln. Aus β-Isocinchonin entsteht dabei nur β-Isopseudocinchonicin (s. vorst. Ref.). Aus α-Isocinchonin werden dagegen zwei isomere Basen gebildet, von denen

die eine, α-Isocinchonicin, mit Phenylhydrazin ein Hydrazon bildet, die andere, α-Isopseudocinchonicin, nicht. Diese Umwandlungen werden durch die Dauer des Erhitzens nicht beeinflufst, sind also nur von der Natur des Ausgangsmaterials abhängig. Im Cinchonin giebt sich die Anwesenheit einer OH-Gruppe aufser durch die bekannten Rkk. mit PCl_5, Eg.-Anhydrid, Benzoylchlorid auch durch sein Verhalten zu Phenylisocyanat zu erkennen, mit welchem es in normaler Weise zu einem Urethan zusammentritt. Alle diese Rkk. versagen sowohl bei α- wie bei β-Isocinchonin, so dafs bei diesen die Anwesenheit der OH-Gruppe unwahrscheinlich ist. Aber auch mit Phenylhydrazin tritt keine der beiden Basen in Rk., so dafs das O-Atom auch nicht ketonartig gebunden sein kann. Über die Oxydationsprodd. des β-Isocinchonins s. vorst. Ref. Auch aus α-Isocinchonin wurde bei der Oxydation mit Chromsäure Cinchoninsäure u. ein dem Merochinen ähnliches Prod. erhalten; hierüber soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

α-Isocinchonin, $C_{19}H_{22}ON_2$. L. in 70 Tln. Lg. Chlorhydrat, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot HCl + 3H_2O$ (nicht $2H_2O$, wie früher angegeben). Das trockene Salz ist ll. in W., Chlf., A. Saures Sulfat, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot H_2SO_4 + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln aus A. — *Hydrojodcinchonin*, $C_{19}H_{23}ON_2J$. L. in 57 Tln. absol. A. Das Salz $C_{19}H_{22}ON_2J \cdot 2HJ$ (Trihydrojodcinchonin) löst sich in ca. 50 Tln. k. und 11 Tln. w. A. von 50%. — *Allocinchonin*. Das Sulfat löst sich in 120 Tln. W. von 21°. — *Cinchoninchlorid*, $C_{19}H_{21}N_2Cl$. Die lufttrockene Substanz enthält $2H_2O$, krystallisiert mit diesem auch aus A. oder Bzl. + Lg. und schmilzt bei 82°; im Exsikkator wird sie wasserfrei u. schmilzt dann bei 72°. $[\alpha]_D^{20} = +48{,}77°$. Chlorhydrat, $C_{19}H_{21}N_2Cl \cdot HCl$. Verfilzte Nadeln, F. 213—214°. Sll. in W., l. in A. — *Cinchonin*, $C_{19}H_{22}ON_2$. Löslichkeit in Xylol 1 : 70, in Xylol + Chlf. (gleiche Volume) 1 : 150, in Bzl. + Chlf. (gleiche Volume) 1 : 200. — *Phenylurethan des Cinchonins*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot OC_{19}H_{21}N_2$. B. Man erhitzt 3 g Cinchonin und 5 g Phenylisocyanat in 60 ccm Bzl. 7 Stdn. im Wasserbade. Tafeln vom F. 198°, ll. in w. A. u. Bzl. — *α-Isocinchonicin*, $C_{19}H_{22}ON_2$. Das Phenylhydrazon, $C_{19}H_{22}N_4H \cdot C_6H_5$, schmilzt bei 108—109° unter Zersetzung. — *α-Isopseudocinchonicin*, $C_{19}H_{22}ON_2$. Amorph, F. 73—74°. Jodhydrat, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot HJ + H_2O$. Prismatische Tafeln. Das wasserfreie Salz schm. bei 235—236° (korr.). Oxalat, $(C_{19}H_{22}ON_2)_2H_2C_2O_4 + 6H_2O$. Schuppen aus h. W. (Monatshefte f. Chemie **21**. 535—63. 31/7. [3/5.*] Graz. Univ.-Lab.) PRAGER.

D. Hardin, *Über die Bildungsreaktionen des Safranins*. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 309—24. — C. **1900**. I. 1226.) LUTZ.

Physiologische Chemie.

Max Bamberger und **Anton Landsiedl**, *Erythrit in Trentepohlia Jolithus*. Das Vorkommen des Erythrits in nicht gebundenem Zustande ist bisher nur einmal beobachtet worden, in Protococcus vulgaris. Den Vff. gelang es, aus der Alge Trentepohlia Jolithus mittels Ä. *Erythrit*, $C_4H_{10}O_4$, zu extrahieren. Aus dem Ätherextrakt isolierten die Vff. ferner eine rubinrote, zähe Masse, welche sich mit konz. H_2SO_4 intensiv blau färbte; ähnliche Rk. wurde schon früher an Algen beobachtet. Durch Dest. der Alge mit Wasserdämpfen erhielten die Vff. ein gelbes, äth. Öl, das den Geruch der Alge besitzt. (Monatshefte f. Chemie **21**. 571—73. 31/7. [17/5.*] Wien. Techn. Hochschule.) PRAGER.

W. P. H. van den Driefsen Mareeuw, *Ein kleiner Beitrag zur Kenntnis des Maripafettes*. Palma maripa, eine zweihäusige Pflanze, enthält in den Früchten ein Fett, welches durch Auskochen oder besser durch Auspressen gewonnen wird. Das-

selbe ist farblos oder schwach gelb, von gelindem Geschmack und angenehmem Geruch und wird in den westindischen Kolonien an Stelle von Butter verwendet. D. (100°) 0,8686, D. der Fettsäuren 0,823. F. 26,5—27°, E. 25—24°, F. der Fettsäuren 27,5—28,5°, E. 25°, Säurezahl 31,095, Verseifungszahl 270,5, Esterzahl 239,40, HEHNER'sche Zahl 88,88, REICHERT-MEISSL'sche Zahl 4,45, HÜBL'sche Jodzahl des Fettes 17,35, der Fettsäuren 12,15. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **12**. 245—49. August.) MUHLERT.

A. B. Griffiths, *Über den Farbstoff von Echinus esculentus.* Das durch Extraktion mit A., Ä., CS_2 gewonnene Gemisch des Farbstoffes mit Fett wurde durch Behandeln des Verdampfungsrückstandes mit NaOH und Extraktion des Farbstoffes mit Bzl. getrennt. Der violette Farbstoff hat die Formel $C_{16}H_{12}N_2O$, ist l. in A., Ä., Bzl., CS_2, Eg. und in Weinsäurelsg., wird beim Kochen mit starken Mineralsäuren der Gleichung:

$$C_{16}H_{12}N_2O + 11\,H_2O = 2\,C_6H_{13}NO_2 + 4\,CH_2O_2$$

entsprechend in Leucin und Ameisensäure gespalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 421—22. [13/8.*].) HESSE.

A. B. Griffiths, *Über die Zusammensetzung der Aschen einiger Medizinalpflanzen.* Die Ergebnisse der Unters. sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Sassaparille	Hydrastis	Cardamomen	Eiche	Ratanhia	Belladonna
Eisenoxyd	2,0	1,2	1,2	2,40	4,3	2,2
Kupferoxyd . . .	—	—	—	0,05	—	—
Manganoxyd . . .	0,2	0,4	4,3	0,10	0,2	0,3
Kali	26,4	12,0	20,4	14,00	15,0	20,0
Natron	10,5	26,0	8,6	9,12	9,4	14,3
Kalk	6,6	10,4	18,0	30,02	20,6	12,3
Magnesia	4,2	5,1	9,4	12,01	10,3	8,6
Kieselsäure . . .	32,5	23,1	11,0	15,30	27,7	26,0
Phosphorsäure . .	12,3	17,0	20,1	13,08	8,1	9,2
Schwefelsäure. . .	2,7	3,6	4,8	2,61	2,0	5,1
Thonerde	0,1	—	0,1	0,13	0,1	—
Chlor	2,5	2,0	2,0	1,18	2,1	2,0
Chrom, Vanadin u. Molybdän . . .	—	—	—	Spuren	Spuren	—
	100,0	100,0	99,9	100,0	99,8	100,0

Über die physiologische Funktion des Mn wird Vf. eingehendere Unterss. anstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 422—23. [13/8.*].) HESSE.

W. Palladin, *Produktion im Magensaft unlöslicher Eiweifsstoffe.* Die Bestimmung der unverdaulichen Eiweifssubstanz in Pflanzenteilen giebt einen Mafsstab für den Gehalt an dem im Gegensatz zu den „toten Eiweifsstoffen" nicht gänzlich in Magensaft löslichen „lebenden Eiweifs" der Pflanzenzelle. Zur näheren Aufklärung dieser Verhältnisse untersuchte Vf. etiolierte Blätter von Vicia faba, die in 5, bezw. 10% Lsg. von Rohrzucker mehrere Tage entweder im Dunkeln, in weifsem (diffusem), in gelbem oder in blauem Licht gelegen hatten, und bestimmte darin vor und nach dem Vers. Trockensubstanz, Eiweifs-N, den unverdaulichen Anteil desselben und die produzierte Kohlensäure. Die Resultate führten zu folgenden Schlüssen: Die Ernährung der Pflanzenteile (durch Kohlehydrate), die Regeneration der Eiweifsstoffe (aus Kohle-

hydraten und N-Verbb.) und die Bildung des unverdaulichen Eiweifses erfolgen im Licht wesentlich intensiver wie im Dunkeln. Möglicherweise können einige der vorhandenen N-Verbb. nur am Licht auf Eiweifs verarbeitet werden. Blaues Licht begünstigt die Neubildungen mehr wie gelbes. Zur normalen Produktion der unverdaulichen Eiweifsstoffe sind Kohlehydrate u. Licht erforderlich, auch die Atmungsenergie der Blätter ist alsdann doppelt so grofs wie im Dunkeln; im blauen Licht und noch mehr im gelben geht sie etwas zurück. Das Verhältnis der erzeugten Kohlensäure zu dem unverdaulichen Eiweifs-N ist innerhalb des einzelnen Vers. annähernd konstant, schwankt aber in verschiedenen Verss. auch bei demselben Objekt durch Einw. noch zu erforschender Umstände beträchtlich, während nach der aus früheren Verss. abgeleiteten Ansicht des Vf.'s die Atmungsenergie bei ausreichender Ggw. von Kohlehydraten und bei bestimmter Temperatur nur von der Menge des lebenden Eiweifses abhängig sein sollte. (Bot. Centr.-Bl. **79**. 193 f.; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 478—81. Juli. Ref. Richter.) Mach.

A. Oswald, *Physiologisch-chemische Untersuchungen über die Schilddrüse.* Durch fraktionierte Fällung mit Ammoniumsulfat werden aus wss. Schilddrüsenextrakten zwei Eiweifskörper erhalten, von denen der eine, der durch Halbsättigung mit Ammonsulfat gewonnen wird, den Charakter eines Globulins besitzt. Derselbe, das *Thyreoglobulin* enthält Jod, und zwar sämtliches in der Schilddrüse vorkommendes Jod in organischer Bindung und ist phosphorfrei. Das Thyreoglobulin besitzt allein von den Stoffen der Schilddrüse die typische Wirksamkeit derselben. Der andere Eiweifskörper, der erst bei nahezu vollständiger Sättigung mit Ammonsulfat ausfällt, ist phosphorhaltig und enthält Xanthinbasen. Durch Verdauung mit Pepsinchlorwasserstoffsäure entsteht aus ihm ein Nukleoproteïd.

Der Jodgehalt des Thyreoglobulins, sowie des aus ihm durch Verdauung oder Mineralsäuren entstehenden Jodothyrins schwankt beträchtlich. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1899**. 491—92. 71. Versammlung zu München.) Siegfried.

E. Pflüger, *Über die Resorption künstlich gefärbter Fette.* Hofbauer (S. 488) verfütterte an Tiere Fett, das durch Alkanna oder Lackrot A rotgefärbt war, und beobachtete, dafs nach einigen Stunden die Zotten- und Chylusgefäfse des Dünndarms eine Emulsion rot gefärbter Fetttropfen enthielten. Da, wären die Fette vor der Resorption gespalten worden, der in W. unl. Farbstoff nicht hätte resorbiert werden können, schlofs Hofbauer, dafs das Fett ungespalten resorbiert wurde. Vf. zeigt, dafs sowohl Galle, Seifenlsg. als auch Glycerin die von Hofbauer verwendeten Farbstoffe auflösen, so dafs aus den Verss. Hofbauer nicht auf eine Resorption der Neutralfette geschlossen werden kann. (Pflüger's Arch. **81**. 375—80. 11/8. Bonn. Physiol. Inst.) Siegfried.

Max Gruber, *Über den Einfluſs des Wassers und des Kochsalzes auf den Stoffwechsel.* Wenn grofse Eiweifsmengen verfüttert werden, so ist die Zers. des Eiweifses in 24 Stunden nicht vollendet. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dafs die Gewebe mit eiweifsreicher Lymphe oder den Zersetzungsprodd. des Eiweifses imprägniert werden und die Zers. und Ausscheidung der letzten Reste derselben nur langsam geschieht. Es war daher zu erwarten, dafs durch reichliche Wasserzufuhr die Auslaugung und Ausscheidung dieser Reste beschleunigt würde. Die Versuche an Hunden ergaben jedoch, dafs durch ausgiebige Wasserzufuhr die 24stündliche Stickstoffausscheidung nicht oder nur sehr wenig beeinflufst wird.

Das Kochsalz war ohne Einfluſs auf die Stärke der Oxydationsprozesse, verminderte jedoch die tägliche Stickstoffausscheidung bei mit Fleisch gefütterten Tieren um einige Prozente. Vor allem wird die Stickstoffausscheidung direkt nach der Aufnahme verzögert, so dafs sie sich gleichmäfsiger über den ganzen Tag verteilt. Von

wesentlichem Einflusse ist die Kochsalzzufuhr auf die Sekretion der Magensalzsäure. Vf. glaubt, dafs hierdurch eine verschiedene Verdauung des Eiweifses und somit eine Änderung in der Ausscheidung des Stickstoffs bewirkt wird. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1899**. 488—90. 71. Versammlung zu München.) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. Sarthou, *Über einige Eigenschaften der Schinoxydase* (vgl. S. 53). Ihre Löslichkeit in W. ist keine vollständige und vermindert sich in dem Mafse, als das isolierte Ferment trockener wird. Die Rk. der wss. Lsg. ist neutral; letztere filtriert sehr langsam u. giebt bei der Dialyse einen Teil des Enzyms an das äufsere W. ab. In diesem kann man neben der Enzymwirkung auch die Ggw. von Fe nachweisen, das sich im Zustande „organischer Bindung" befindet. Behandelt man nämlich das Enzym einige Stunden hindurch mit HCl-haltigem A., so bleibt derselbe frei von Fe. — Die Schinoxydase wird durch mechanisch wirkende Fällungsmittel nicht mit niedergerissen, weder durch Kohlepulver, noch durch Bariumsulfatausfällung. Kali, Natron, die Alkalicarbonate l. sie völlig; wird die Lsg. gerade durch HNO_3 oder HCl oder Essigsäure neutralisiert, so fällt das Enzym aus, löst sich aber im Überschufs der S. wieder auf. Mineralsäuren zerstören die Oxydationswirkungen, organ. SS. verlangsamen sie etwas, heben sie aber bei weiterem Zusatz auf. $HgCl_2$ fällt das Enzym nicht aus, letzteres wird aber unwirksam. Nichtgefällt wird es ferner von $AgNO_3$, Tannin, HNO_3, Bleizucker, K_4FeCy_6 u. Essigsäure; Sättigen der mit H_2SO_4 schwach angesäuerten Enzymlsg. mit $(NH_4)_2SO_4$ oder $MgSO_4$ erzeugt Flocken; NaCl ist ohne Wirkung. Chlf., Ä., alkoh. Lsg. von Phenol hindern nicht die Oxydationswirkung. Basisches Bleiacetat fällt das Enzym aus der dialysierten wss. Lsg. nur unvollkommen aus; in Lsg. bleibt wirksame Substanz, welche eisenhaltig ist. Es scheint, als ob die Schinoxydase durch Bleiessig in einen damit nicht fällbaren und einen fällbaren Teil gespalten wird.

Die Schinoxydaselsg. giebt eine sehr schwache Xanthoproteïnsäurerk., aber keine Biuretrk., die Lsg. wird durch Hitze nicht koaguliert, sie erleidet aber dabei eine teilweise Dissociation. Das Enzym wirkt nicht nur, wenn es aus der Luft O aufnimmt, sondern auch, wenn es leicht oxydierende Verbb., wie $KMnO_4$, zers., um sich deren O anzueignen.

Die Schinoxydase unterscheidet sich von den bisher untersuchten Enzymen durch ihre chemische Zus.; es kann das organisch gebundene Fe in den Oxydasen durch Mn ersetzt sein. Das oxydierende Vermögen der Oxydasen hängt mehr von der Konstitution seiner organischen Gruppe, als von der Menge des damit verbundenen Metalls ab; ob der organische Bestandteil des Moleküls albuminoider Natur ist, mufs man noch dahingestellt sein lassen. — Zur Gruppe der manganhaltigen Oxydasen gehört die Lakkase, zu derjenigen der eisenhaltigen die Schinoxydase. Unter den Oxydasen werden sich auch kupferhaltige finden lassen. Obwohl das Blei O-absorbierende Wirkungen entfalten kann, so kann man doch nicht annehmen, dafs dieses Metall bei Enzymen die gleiche Rolle spielt, wie das Fe, Mn, Cu, da man Blei als natürlichen Bestandteil in den Organen noch nicht konstatiert hat. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 104—8. 1/8. [4/7.] Orléansville-Algier.) PROSKAUER.

P. Carles. *Baldrian und Oxydase.* Während die Baldrianwurzel im trockenen Zustande einen charakteristischen, starken Geruch besitzt, fehlt dieser bei der Pflanze, die sich in voller Vegetation befindet. Die Wurzel liefert eine Asche, die reich an Mangan ist; diese Thatsache legt die Annahme nahe, dafs das Eintreten obiger Erscheinung durch die Wirkung einer Oxydase bedingt ist. Die frische Baldrianwurzel

bläut auf ihrem Schnitt Guajaktinktur; die gleiche Rk. giebt ein wss. Extrakt derselben. Letzteres liefert auch die Hydrochinonrk. Besonders wirksam ist die Fällung, die man auf Zusatz von A. zum Wurzelsafte erhält. Aus allen Verss. mufs man schliefsen, dafs in der That die B. der riechenden Prodd. in der Baldrianwurzel unter der Einw. der Oxydase zustandekommt. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 148—50. 15/8. [14/7.].)

PROSKAUER.

Martin Hahn und **Ludwig Geret**, *Über das Hefeendotrypsin.* Frischer nach BUCHNER dargestellter Hefepreſssaft enthält reichliche Mengen koagulierbaren Eiweifses. Nach 3 Wochen finden sich, selbst wenn er im Eisschranke aufbewahrt wird, keine koagulierbaren Eiweifskörper mehr vor. Der Saft ist gelb und fast klar geblieben. Bei der Digestion im Thermostaten bei 37° tritt hingegen schon nach 2 Stunden ein starkes Gerinnsel auf, das sich zum gröfsten Teil in 10%ig. Chlornatriumlsg. und 10%ig. Sodalsg. auflöst. Dieser Nd. löst sich allmählich bis auf einen kleinen Rest auf. In diesem läfst sich Tyrosin nachweisen. Aus der Fl. läfst sich Leucin gewinnen. — Im Anfange der Selbstverdauung steigt die Menge der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen an, sinkt später und steigt nach zwei Wochen wieder auf die alte Höhe. Auf die Fällbarkeit der Xanthinkörper durch ammoniakalische Silberlsg. ist die Ggw. von Kohlensäure von störendem Einflusse, weshalb nach Durchleiten von indifferenten Gasen oder Schütteln in evakuierten Gefäfsen mehr Xanthinkörper gefunden werden als vorher.

Der Phosphor, der zum gröfsten Teil im Hefepreſssaft organisch gebunden ist, wird bei der Autodigestion schon nach wenig Stunden fast vollständig als Phosphorsäure abgespalten. Albumosen werden nur in geringem Mafse vorübergehend gebildet, echtes Pepton überhaupt nicht. Auch zugesetztes Pepton oder zugefügte Albumosen wurden rasch unter Verschwinden der Biuretrk. verdaut. Ebenso verdaut der Hefepreſssaft andere Eiweifskörper, wie Fibrin, Eieralbumin, Caseïn, Glutencaseïn, Legumin. Die günstigste Temperatur für die proteolytische Wirkung liegt zwischen 40 und 45°, vernichtet wird das Enzym schon bei einstündigem Erhitzen auf 60°. Antiseptika wie Chloroform, Thymol, Toluol, Salicylsäure wirken nicht hemmend. Neutralsalze begünstigen, Glycerin und Rohrzucker hemmen die proteolytische Wirkung des Preſssaftes. Die konservierende Wirkung des Glycerins und Rohrzuckers beruht also auf einer Hemmung der Proteolyse. A. hemmt bei einem Gehalte von 5% die Proteolyse schwach, bei einem solchen von 10—20% erheblich und hebt sie bei einem Gehalte von 30% auf.

Saure Rk. — die Rk. des frisch dargestellten Hefepreſssaftes ist stets sauer — begünstigt die Proteolyse; am günstigsten ist ein Gehalt von 0,2% Salzsäure oder äquimolekularen Mengen von Schwefelsäure; Essigsäure wirkt noch besser. Neutrale und noch mehr alkal. Rk. hemmt die Proteolyse. — Verss., das Enzym rein darzustellen, führten zu einem Präparate, das koagulierbar, nicht dialysierbar war, durch Bleiacetat, Merkurinitrat und Merkurichlorid gefällt wurde, sonst aber wichtige Eiweifsrkk., vor allem die MILLON'sche und die Biuretrk. nicht gab. — Vermutlich ist das proteolytische Enzym als Zymogen in den Hefezellen vorhanden.

Vff. schlagen für solche Enzyme, wie das proteolytische Enzym der Hefe, welche intracellulär zu wirken bestimmt sind, den Namen *Endoenzyme* vor und nennen das proteolytische Enzym der Hefe Hefeendotrypsin. (Industr.-Bl. **40**. 117—72. München. Hygien. Inst. d. Univ.) SIEGFRIED.

G. Malfitano, *Die Bakteriolyse des Milzbrandbacillus.* Das lebende Protoplasma hat die Fähigkeit, ein Enzym abzusondern, welches unter geeigneten Umständen die Zelle selbst, welche es erzeugt hat, zerstört. Es giebt eine Autobakteriolyse, die durch die Ggw. eines proteolytischen Enzyms in der Zelle bewirkt wird. Wenn man eine 24stündige Milzbrandkultur von der Nährgelatine abstreift und mit sterilisiertem

W. vermischt, so beobachtet man bei einer Temperatur zwischen 30 und 50° nach einigen Stunden, wie die Bakterien sich auflösen. Dies geschieht durch ein eiweißlösendes Enzym, welches bei 65° schnell zerstört wird und am besten bei einer für Phenolphtalein neutralen Rk. bei Ggw. von Biphosphaten wirkt. Daß hier thatsächlich die Wirkung eines Enzyms vorliegt, geht daraus hervor, daß Antiseptika, welche die Zelle töten, die Zerstörung der Bakterien nicht aufheben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 295—98.) SIEGFRIED.

Czaplewski, *Über Wohnungsdesinfektion mit Formaldehyd.* Zur Desinfektion mit Formaldehyd ist die gleichzeitige Entw. von Wasserdampf nötig. Vf. empfiehlt einen von LAUTENSCHLÄGER nach seinen Angaben konstruierten App., der ein modifizierter Dampfspray mit Zirkulationsdampfkessel ist. Die ganze Ausrüstung desselben ist nicht wie bisher auf einen Raum von 100 cbm, sondern von 50 cbm berechnet. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1899**. 592—601. 71. Versammlung zu München.) SIEGFRIED.

Agrikulturchemie.

Paul Hellström, *Wirkung des animalischen Düngers auf Moorböden.* Vf. studierte die Frage der Ersetzbarkeit des Kalkes bei Moorkulturen durch die Bakterienthätigkeit des Stalldüngers und vergleicht die Wirkung des Kalkes auf ungedüngtem Moorboden mit der von Jauche und Pferde-, Schaf- und Kuhdüngerextrakt, die sterilisiert und unsterilisiert zugegeben wurden. Die mit Erbsen angestellten Vegetationsverss. zeigten den fördernden Einfluß des nicht sterilisierten Düngerextrakts, der weit besser als sterilisierter Extrakt wirkte. Namentlich Schaf- u. Pferdedünger, sowie Jauche wirken nicht nur durch ihren Gehalt an Nährstoffen, sondern vorzugsweise durch die ihnen eigentümliche Bakterienflora. (Tidskrift för landtmän. **20**. 697—705. Lulea. Pflanzenbiol. Vers.-Stat.; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 449—50. Juli. Ref. SEBELIEN.) MACH.

Br. Tacke, H. Immendorf, A. Salfeld und **Fr. Wolff**, *Wirkung von gebranntem Kalk und Mergel auf Sandboden.* Die vorliegenden Unterss. bestätigen die Ergebnisse früherer Verss., daß die Leguminosenbakterien im freien Felde durch den in üblicher Menge gegebenen Ätzkalk nicht geschädigt werden. Es wurde ferner experimentell erwiesen, daß Ätzkalk den Bodenstickstoff weit mehr beweglich macht, als die äquivalente Menge Mergel. Danach hätte auf stickstoffarmem (humusarmem) Boden die Anwendung von Ätzkalk nur vorsichtig zu geschehen. Die bei den früheren Arbeiten beobachtete, vermeintlich schädigende Wirkung des gebrannten Kalkes auf Leguminosen führen Vff. nunmehr darauf zurück, daß bei der im Herbst ausgeführten Kalkung des Bodens durch den Ätzkalk ein stärkerer Verlust an aufnehmbarem Stickstoff bewirkt war als durch den Mergel, und daß die im Mergel, wenn auch in unzureichenden Mengen enthaltenen Knöllchenbakterien bei den Pflanzen des gemergelten Bodens einen völligen Stickstoffmangel verhindert hatten. (Landw. Jahrb. **1898**. Ergbd. IV. 431. Bremen. Moor-Vers.-Stat.; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 448—49. Juli. Ref. TACKE.) MACH.

H. Minssen und **Br. Tacke**, *Löslichkeit der Phosphorsäure im Hochmoorboden.* Nach den Unterss. der Vff. sind es hauptsächlich die freien Humussäuren, die im Hochmoorboden die Phosphorsäure schwer löslicher Phosphate in lösliche Form überführen. Dem Gehalt an freien Humussäuren entspricht im allgemeinen die Menge der gelösten Phosphorsäure, doch wird sie durch die nebenhergehende u. noch näherer Erforschung bedürfende Absorption durch den Boden selbst beeinflußt. Durch Zu-

führen von basisch wirkenden Stoffen (Kalk) wird die Wirkung der Humussäuren auf Phosphate stark vermindert, bezw. aufgehoben, nur die Thomasmehlphosphorsäure bleibt teilweise löslich. Die nichtcitratlösliche Phosphorsäure der Thomasschlacken ist gegen freie Humussäuren widerstandsfähiger wie die Phosphorsäure einer Anzahl Rohphosphate und wird im entsäuerten Boden um so besser gelöst, je gröfser die Citratlöslichkeit der ursprünglichen Schlacke ist. Eine längere Einw. von Moorboden verändert das Löslichkeitsverhältnis von Thomasmehlen verschiedener Citratlöslichkeit nicht wesentlich. (Landw. Jahrb. **1898**. Ergbd. IV. 392. Bremen. Moor-Vers.-Stat.; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 447—48. Juli. Ref. TACKE.) MACH.

K. Kittlausz, *Einwirkung der Kupfervitriolbeize auf die Keimkraft des Saatgetreides.* Die Unterss. des Vf. über die Wirkung u. Anwendung des Kupfervitriols zum Schutze gegen Brand ergaben, dafs Winterweizen durch zu langes Beizen in $^1/_2$%ig. Lsg. und durch längeres Lagern nach dem Beizen geschädigt wird. Zur besseren Erhaltung der Keimungsenergie ist eine Behandlung mit Kalkmilch oder auch nur eine einfache Wasserspülung nach dem Beizen zweckmäfsig. Vf. empfiehlt, eine 16stündige Beizdauer einzuhalten, da erst dann die Brandsporen mit verschwindenden Ausnahmen abgetötet waren, und lieber eine etwas gröfsere Saatmenge zu nehmen. Bei Sommergetreide (es wurde Gerste, Hafer und Weizen in verschiedenen Spielarten geprüft) ergab sich eine wesentlich geringere Schädigung. Ein 16stündiges Beizen mit $^1/_2$%ig. Lsg. kann ohne Gefahr für das Saatgut vorgenommen werden, jedoch wurde dadurch die völlige Vernichtung der Flugbrandsporen nicht erreicht. Eine vom Vf. versuchte Behandlung von Hafersaatgut mit warmem Wasser (55°, 60° und 62,5°) hatte keinen schädigenden Einfluſs auf die Keimfähigkeit, zeigte aber bei Feldversuchen nur geringe, wenn auch unverkennbare Erfolge. (FÜHLING's Landw. Ztg. **1899**. 572—86. u. 605—16. Kloster Hadmersleben; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 471—73. Juli. Ref. OSTERWALDER.) MACH.

Analytische Chemie.

A. P. van Gelder, *Bemerkungen zur Analyse von Salpetersäure und gemischter Säure.* Diskussion: die Einwände, welche bezüglich der Zulässigkeit von niederen Stickoxyden in Salpetersäure und Gemischen von Salpeter- u. Schwefelsäure, welche zur Fabrikation von Nitroglycerin und Schiefsbaumwolle dienen sollen (vgl. S. 444), gemacht werden, sind hinfällig durch die Bemerkung des Vf.'s, dafs die Beispiele in seinen Abhandlungen zur Prüfung der Methode besonders auf hohen Gehalt an Stickoxyden ausgesucht waren. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 645—46. 31/7. [30/6.] New-York.) RUFF.

Fred Ibbotson u. Harry Brearley, *Die Bestimmung des Phosphors im Stahl.* Die Notiz enthält einige Angaben, wie die P-Bestimmung nach der Molybdatmethode technisch zweckmäfsig auszuführen, und welche chemische Formel hierbei dem bekannten gelben Nd. zu geben ist. (Chem. News **82**. 55. 3/8. Univ. Coll. Sheffield. Techn. Dep.) SOMMERFELDT.

H. N. Morse u. D. W. Horn, *Über die Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Bariumborate.* Die von MORSE und BURTON ausgearbeitete Methode der *Borsäurebestimmung* (Fällen der alkoh. Lsg. mit gemessener Barytlsg., Einleiten von CO_2, Glühen und Wägen des Gemisches von Bariumcarbonat und -metaborat; vgl. Amer. Chem. J. **10**. 2; C. **88**. 766) ist von L. C. JONES abfällig beurteilt worden (vgl. Am. J. Science, SILLIMAN [4] **5**. 442; C. **98**. II. 314). Vff. weisen darauf hin, dafs die Verss. von JONES, die in Ggw. von W. angestellt sind, sich nicht gegen die

Brauchbarkeit der Methode zur Bestimmung der Borsäure verwerten lassen. Bariummetaborat fällt aus alkoh. Borsäurelsgg. auch in Ggw. von überschüssigem Ätzbarium aus und ist in A. von 78% fast unl., kann also von CO_2 bei der kurzen Einw. nicht wesentlich angegriffen werden; auch kann hierbei niemals freie Borsäure entstehen, sondern nur ein stärker saures Salz. Während Jones ein Minus im Gewicht beim Eindampfen einer mit CO_2 behandelten Bariumboratlsg. auf das Entweichen von Borsäure beim Trocknen zurückführt, erklären Vff. seine bald zu hohen, bald zu niedrigen Zahlen so, dafs die ursprüngliche stark basische Lsg. [von $(BaO)_2B_2O_3$?] bei zu kurzer Einw. von CO_2 nicht alles Barium in Form von $BaO \cdot B_2O_3$ enthielt, beim Eindampfen also ein zu geringes Gewicht geben mufste; dafs dagegen bei zu langer Einw. saures Bariumborat entstand, welches beim Trocknen ein zu hohes, bei starkem Glühen aber durch Einw. auf Bariumcarbonat ein zu niedriges Gewicht bewirkte. Diese Einw. von Metaborat auf Carbonat mufs in der Methode von Morse und Burton dadurch vermieden werden, dafs man den Brenner in der Hand behält und für gleichmäfsige, aber schwache Erhitzung des Platintiegels sorgt. Vff. haben die Einw. von CO_2 auf *Bariumborate* u. die dieser Borate auf Bariumcarbonat beim Glühen genauer studiert. In alkoh. Lsg. wird aus einem Gemisch von Borsäure u. Bariumhydrat durch Kohlensäure auch bei langem Einleiten nicht so viel Borsäure in Freiheit gesetzt und esterifiziert, dafs sie sich durch Dest. und die Flammenrk. nachweisen liefse, obgleich im andauernden CO_2-Strome destilliert wurde. — Die Bestimmung geringer Spuren von Borsäure wurde kolorimetrisch ausgeführt; empfindliches Curcumapapier wurde mit sehr schwachen, mit Salzsäure versetzten Borsäurelsgg. getränkt u. auf dem Wasserbade getrocknet; an einer Färbung kann man noch 1 Tl. Borsäure in 59000 Tln. W. durch einmaliges Eintauchen und 1 Tl. in 143000 Tln. durch 4—5-maliges Eintauchen nachweisen. Beim Erhitzen von Borsäure und überschüssigem Bariumhydrat in wss. Lsg., Durchleiten von CO_2, bis die Farbe von Phenolphtalein verschwunden ist, und Destillieren im h. Luftstrome aus dem Wasserbade liefsen sich im Destillat höchstens 0,00016 g Borsäure nachweisen. Die Verss., welche die Vff. über das Verhalten von Metaboratlsgg. gegen Kohlensäure und von Gemischen von saurem Borat und $BaCO_3$ beim Glühen angestellt haben, bestätigen ihre Annahmen über die Gründe von Jones' Mifserfolgen. Freie Borsäure entsteht auf keinen Fall, da die auf dem Wasserbade getrockneten Gemische beim Erhitzen im Luftbade auf 110° nicht merklich abnehmen. Bei heller Rotglut greift metaborsaures Barium Bariumcarbonat an unter Austreibung von CO_2; die Temperatur, bei der das Gemisch von $BaCO_3$ und $BaOB_2O_3$ beständig ist und doch vollkommen entwässert wird, liegt gerade unter Rotglut; hat man zu hoch erhitzt, so kann man das richtige Gewicht durch Stehenlassen erst an der Luft, dann im Exsikkator herstellen. Wasserfreies, reines $BaO \cdot B_2O_3$ wird auch bei heller Rotglut weder von trockener, noch von nasser Kohlensäure verändert. (Amer. Chem. J. 24. 105—37. August.) Rassow.

A. G. MacKenna, *Analyse von Chrom- und Wolframstahl.* Wolfram wird zusammen mit vorhandenem Silicium durch wiederholtes Eindampfen des gel. Stahls mit konz. HCl in die unl. Säuremodifikation übergeführt. $WO_3 + SiO_2$ wird gewogen, dann das Si durch HF verjagt. Im Filtrat wird das Chrom vollständig zu chromsaurem Salz oxydiert, dasselbe titrimetrisch ermittelt (durch Bestimmung der Menge Ferrosulfat, die es zu oxydieren vermag, d. h. durch Zurücktitrieren des im Überschufs und bekannter Menge zugegebenen Ferrosalzes mit $KMnO_4$). Etwaiges Mangan ist zuvor in MnO_2 überzuführen, wobei Eisen mit in den Nd. geht u. nach der Acetatmethode abzutrennen ist. Phosphor und Kohlenstoff werden je in einer besonderen Probe bestimmt. (Chem. News 82. 67—68. 10/8.) Sommerfeldt.

Thomas Moore, *Trennung und Bestimmung kleiner Quantitäten von Kobalt bei*

Gegenwart von Nickel. Durch Behandeln mit Chlor oder Brom in alkal. Lsg. wird nicht nur Kobalt, sondern auch Nickel als Sesquioxyd gefällt. Die Fällung letzteren Metalls wird durch Zusatz von Zinkoxyd verhindert oder doch sehr verzögert; so erhält man ein ziemlich reines Kobaltoxyd, das als Co_3O_5 oder $Co_{10}O_{16}$ oder Co_2O_3 in der Litteratur bezeichnet wird. Durch Behandeln mit H_2O_2 wird dasselbe mit Sicherheit in Co_2O_3 übergeführt und alsdann bestimmt durch Titration der Jodmenge, die es aus KJ-Lsg. freimacht. (Chem. News **82**. 73. 17/8. Nouméa.)
SOMMERFELDT.

Thomas Moore, *Bestimmung von Kobalt in Erzen aus Neukaledonien.* Die Erze enthalten an Metallen Mn, Fe, Al, Co, Ni. Zur Abtrennung des Fe von Co und Ni zusammen scheidet Vf. das Fe als basisches Acetal u. beschreibt die Einzelheiten dieser bekannten Methode. Im Filtrat wird H_2O_2 zugesetzt und so Co als Sesquioxyd, Ni als Monoxydhydrat gefällt. Durch das Gemisch wird aus im Überschufs zugegebener KJ-Lsg. Jod frei gemacht, dasselbe mit Thiosulfat titriert und so der Co-Gehalt bestimmt. Die neukaledonischen Erze enthalten bis zu 8% Kobalt. (Chem. News **82**. 66—67. 10/8. Nouméa.) SOMMERFELDT.

P. Cazeneuve, *Das Diphenylcarbazid, ein sehr empfindliches Reagens auf einige Metallverbindungen (Kupfer, Quecksilber, Ferrisalze und Chromsäure).* Über die Verbb. des Diphenylcarbazids mit obigen Metallen hat Vf. schon früher berichtet (S. 105. 435). Für die Rk. soll man ein reines, weifses Präparat verwenden, das man aus Eg. umkrystallisiert hat; das dabei resultierende Acetat des Carbazids verliert bei 80° die S. Zum Nachweis des Cu soll die darauf zu untersuchende Lsg. neutral, höchstens schwach sauer sein, event. mufs sie mit Soda abgestumpft werden. Bei einer Verdünnung des Cu-Salzes von 1 : 1000 oder weniger fügt man einige Tropfen einer 1%igen alkoh. Carbazidlsg. zu; die violette Farbe vergeht beim Schütteln mit Chlf., CS_2 oder Bzn. Für eine Cu-Lsg. von 1 : 10000 verwendet man eine Lsg. des Reagens in Bzn., die man mit der neutralisierten Cu-Lsg. tüchtig schüttelt, worauf die Emulsion sich violett färbt. Noch bei 1 : 100000 ist Cu mit Carbazid nachzuweisen. Die Färbung wird durch Eg. nicht aufgehoben, von Ferrocyankalium nicht verändert, wodurch sich das Cu von den Ferriverbb. unterscheidet. Die Rk. läfst sich zum Nachweis von Cu in toxikologischen Fällen verwenden. — Zum Nachweis der Quecksilbersalze verfährt man, wie beim Cu angegeben. Die Empfindlichkeit erstreckt sich bis $^1/_{100000}$. Salpetersäure zerstört die blaue Farbe nicht, wogegen die Cu-Färbung dadurch entfärbt wird. — Ferrisalze lassen sich durch eine Lsg. des Carbazids in Bzn. bis zu einer Verdünnung von 1 : 100000 sicher nachweisen; die Farbe wird durch Eg. und K_4FeCy_6 aufgehoben und bei starker Verdünnung des Eisensalzes dann in Braungelb umgewandelt. Die Carbazidrk. tritt auch beim sublimierten Fe_2Cl_6 ein. — Für Chromate ist das Carbazid ein viel empfindlicheres Reagens, als H_2O_2. Man wendet eine mit Essigsäure oder noch besser mit HCl angesäuerte Lsg. des Chromats an, zu der man gepulvertes Diphenylcarbazid hinzufügt; die charakteristische Färbung ist noch bei 1 : 10000000 Chromatgehalt wahrzunehmen. Das Eintreten der Rk. in Ggw. von freier überschüssiger HCl unterscheidet das Chromat vom Cu u. Fe. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 150—56. 15/8. [25/7.].)
PROSKAUER.

J. Ferreira da Silva, *Über eine Fehlerquelle beim Nachweis der Salicylsäure im Wein.* Portugiesische Weine sollten nach Angaben von Zollbehörden Salicylsäure enthalten, obwohl sie zweifellos frei davon waren. Vf. legt dar, dafs das fehlerhafte Resultat der Prüfung durch die angewandte Untersuchungsmethode von PETTET, GROBERT und BAUDRIMONT (Ausschütteln des angesäuerten Weines mit Ä. u. Prüfung der äther. Lsg. mit Eisenchlorid) bedingt ist. Man erhält bei Anwendung dieser Probe mit reinen portugiesischen Weinen manchmal eine rosenrote, manchmal

eine violettrote Färbung, welche die Veranlassung zur Täuschung bildet. — Die offizielle deutsche Methode: Schütteln des Weines mit einem Gemisch gleicher Volumina von PAe. und Ä., giebt dagegen niemals mit reinen portugiesischen Weinen eine Färbung. Diese Methode ist also richtig. In reinen portugiesischen Weinen muſs also eine der Salicylsäure ähnliche, mit Ä. extrahierbare Substanz enthalten sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 423—24. [13/8.*].) HESSE.

Dioscoride Vitali, *Beitrag zum chemisch-toxikologischen Studium des Sulfonals und analoger Verbindungen.* Nach einem kurzen Hinweis auf die physiologischen Wirkungen des Sulfonals giebt Vf. zur Isolierung desselben aus organischen Gemengen folgende Methode an: Das betreffende Gemisch wird zur Trockne verdampft, der Rückstand dreimal in der Wärme mit dem doppelten Volum 90%ig. A. aufgenommen, nach dem Abkühlen filtriert, destilliert, die zurückbleibende wss. Fl. noch warm filtriert, mit einigen Tropfen KOH-Lsg. alkal. gemacht und schlieſslich dreimal mit dem dreifachen Volum Ä. ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Ä. hinterbleibt ein farbloser, krystallinischer Rückstand, der u. Mkr. leicht nach dem Lösen in W., Versetzen mit Alkali, Ausäthern und Verdunstenlassen an der charakteristischen dendritischen Krystallform des Sulfonals, selbst in der minimalen Menge von 0,000 005 g, identifiziert werden kann. — Das Sulfonal wird als Disulfonderivat nur vom schm. Alkali angegriffen; die für dasselbe zu seiner Erkennung angegebenen Rkk. von SCHWARTZ, VULPIUS u. a. (vergl. Z. anal. Ch. **27**. 665) sind nicht als typisch für dasselbe zu betrachten, da auch andere schwefelhaltige Substanzen dieselben geben können. (Boll. Chim. Farm. **39**. 461—64. Juli.) ROTH.

Dioscoride Vitali, *Beitrag zum chemisch-toxikologischen Studium des Sulfonals und analoger Verbindungen.* (Fortsetzung u. Schluſs vom vorst. Ref.) Zum Nachweis selbst geringer Mengen bis zu 0,001 g Sulfonal giebt Vf. folgende Rk. an: Ein Gemisch von Sulfonal mit der dreifachen Gewichtsmenge von gepulvertem KOH wird erhitzt. Unter Entw. eines widrigen Geruchs nimmt die Fl. zunächst eine gelbe, dann eine rote Färbung an, die nach dem Abkühlen in Scharlachrot übergeht und auf Zusatz von W. unter Trübung in Blau umschlägt. Falls die Erhitzung nicht zu weit getrieben, bleibt die Fl. auch nach dem Filtrieren blau gefärbt. Auf Zusatz von HCl zum Filtrat trübt sich dasselbe unter vorübergehender Violettfärbung durch ausgeschiedenen Schwefel unter Entw. von Schwefligsäureanhydrid, herrührend von Alkalihyposulfit. Nimmt man die zur Trockne eingedampfte saure Fl. mit W. auf, und fügt man zum Filtrat Salzsäure u. Chlorbarium, so erhält man einen Nd., der die Ggw. von Sulfaten anzeigt. — Das Hyposulfit kann man auch auf die Weise erkennen, daſs man zu der betreffenden Lsg. einige Tropfen einer Kaliumnitritlsg. und eine S. fügt, worauf vorübergehend eine Gelbfärbung eintritt, herrührend von dem in der freigemachten unterschwefligen S. gel. Stickstoffdioxyd. Infolge Zers. der unterschwefligen S. in SO_2, H_2O u. Schwefel wird die Fl. alsbald milchig. Bei der oben beschriebenen Farbenrk. des Sulfonals bildet sich auch Kaliumpolysulfid, da die Lsg. mit Nitroprussidnatrium sich violett färbt u. auf Zusatz von HCl sich sofort — bei Ggw. von nur Hyposulfiten geschieht das nur langsam — trübt. — Hat man das Erhitzen des ursprünglichen Gemisches von Sulfonal mit KOH bis zum beginnenden Schmelzen des Glases lange Zeit fortgesetzt, so geht die Rotfärbung alsbald in eine hellblaue Färbung über.

Die bei der beschriebenen Rk. auftretende Blaufärbung rührt ohne Zweifel von der B. künstlichen Ultramarins her. Wie Sulfonal, geben auch Eiweiſs, Taurin und andere organische Substanzen, die den Schwefel fest gebunden enthalten, beim Erhitzen mit Alkali ähnliche Farbenrkk.

Der Nachweis der im Sulfonal enthaltenen SO_2-Gruppen gelingt einmal durch

Reduktion derselben, am besten mittels metallischen Natriums, in Sulfide — Erkennung derselben an der Violettfärbung mit Nitroprussidnatrium — oder aber durch ihre Oxydation mittels Kaliumperjodat zu Sulfaten — Erkennung derselben mittels Chlorbarium. — Vf. giebt noch einige speziellere Vorschriften, wenn es sich darum handelt, geringe Mengen, 0,001—0,01 g, Sulfonal auf die beschriebene Weise zu identifizieren. — Wie gegen chemische Reagenzien, ist Sulfonal auch sehr widerstandsfähig gegen Fäulnisprozesse, wie Vf. durch direkte Verss. zeigt; auch bei weit vorgeschrittener Fäulnis bleibt es unangegriffen.

Die Homologen des Sulfonals, das *Trional* u. das *Tetronal* (Methyläthyl-, resp. Diäthyldisulfonäthylmethan), unterscheiden sich von demselben durch ihre niedrigeren FF. und durch ihre charakteristischen Krystallformen (Bombicci). Diese drei Hypnotika finden sich, wie Verss. mit Sulfonal und Trional erwiesen, zum kleineren Teil unverändert im Urin wieder, ihre Umwandlung in Äthylschwefelsäure, wie Smith und Baumann annehmen, liefs sich nicht nachweisen. (Boll. Chim. Farm. **39**. 497 bis 503. Juli.) Roth.

William Cormack, *Bestimmung des Furfurals.* (J. Chem. Soc. London **77**. 990—92. — C. **1900**. II. 401.) Prager.

E. Salkowski, *Erwiderung.* Pflüger (Pflüger's Arch. **80**. 52; C. **1900**. II. 214) hat Vf. vorgeworfen, dafs er in der zweiten Auflage seines „Praktikum der physiologischen und pathologischen Chemie" Pflüger's Methode zur quantitativen Bestimmung des Glykogens falsch beschrieben habe. Vf. verwahrt sich dagegen, indem er ausführt, dafs er die Methode nach Külz wiedergegeben habe und nur in Parenthese „nach Pflüger" hinzugefügt habe, weil er einige Ausführungen von Pflüger hinein genommen habe. Dafs er nicht die Pflüger'sche Methode an Stelle der Methode von Külz aufgenommen habe, sei aus didaktischen Gründen geschehen. Allerdings hätte er angeben sollen, dafs der nach Brücke erhaltene Nd. erhebliche Mengen Glykogens einschliefst, und erwähnen, auf welche Weise nach Pflüger dieses Glykogen gewonnen werden kann. (Pflüger's Arch. **81**. 369—72. 1/8. Berlin.) Siegfried.

E. Pflüger, *Die Methode der quantitativen Glykogenbestimmung von Pflüger-Nerking ist im Virchow'schen Jahresbericht für 1899 falsch dargestellt. Eine Verwahrung.* Die Referate von E. Salkowski und A. Loewy über die Methode von Pflüger-Nerking im Virchow'schen Jahresbericht enthalten unrichtige Vorschriften. (Pflüger's Arch. **81**. 373—74. Bonn. Physiol. Lab.) Siegfried.

A. Bellocq, *Bestimmung der Harnsäure.* 250 ccm des Harns werden mit einem Überschufs von Natronlauge versetzt, nach dem völligen Absetzen des Nd. dekantiert, mit Asbestpulver geschüttelt u. filtriert. Zu 200 ccm des Filtrats setzt man 20 ccm einer Lsg., die aus je 30 ccm einer Zinksulfatlsg. (1 : 3), Natronlauge und gesättigter Sodalsg. besteht. Die nach dem Absetzen des entstandenen Nd. erscheinende Fl. mufs völlig klar sein. Man filtriert wieder, wäscht den Nd. aus und bringt ihn in eine Porzellanschale, wo man ihn nach dem freiwilligen Trocknen mit 2 oder 3 ccm HCl zers. u. die Lsg. zum Auskrystallisieren der Harnsäure abkühlt. Letztere wird dann gewogen. (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 103—4. 1/8. [18/6.].) Proskauer.

Karl Thaeter, *Schlufsbemerkungen über die quantitative Bestimmung des Santonins.* Die neuerdings von Katz (Arch. der Pharm. **238**. 100; C. **1900**. I. 877) erfolgte Veröffentlichung über obigen Gegenstand veranlafst den Vf., den Nachweis zu liefern, dafs zur Erreichung der von ihm früher wiederholt angegebenen Resultate nur eine exakte, technische Ausführung der Methode gehört. Vf. erhielt stets nach seinem Verf. 88—92 % des in Anwendung gebrachten Santonins wieder. Weiter

zeigt Vf., daſs der Vorwurf, welchen KATZ dem Verf. gemacht hat, daſs nämlich „durch die zugesetzte MgO der gröſste Teil der freigemachten Santoninsäure wieder als Mg-Salz gebunden wird", nicht zutrifft. Der nicht wiedergefundene Teil des Santonins wird vielmehr durch das frischgefällte $Al_2(OH)_6$ eingeschlossen und kann dann nicht mehr extrahiert werden. Diesen Fehler kann man aber durch vorheriges Aufkochen des Rückstandes mit W. vermeiden. Schlieſslich zeigte es sich noch, daſs durch die Essigsäure nicht alles Kalksalz zers. wird, und daſs es sich empfiehlt, hierfür H_2SO_4 anzuwenden.

Zum Schlusse stellt Vf. nochmals das Verf. in kurzen Zügen zusammen; dasselbe wird nunmehr wie folgt ausgeführt: 10 g kontundierte Flores Cinae werden im SOXHLET'schen App. 12 Stdn. lang mit Ä. extrahiert und das nach dem Abdampfen des Ä. erhaltene Extrakt wird mit 5 g CaO u. ca. 300 g W. eine Stunde lang unter Ergänzung des verdampfenden W. gekocht, abfiltriert u. noch mit W. nachgewaschen. Das erhaltene Filtrat wird bis zur schwach sauren Rk. mit H_2SO_4 versetzt, erwärmt bis zur Santoninkrystallbildung und dann 100 g Liq. Alumin. acet. zugefügt, die Fl. zum Sd. gebracht und dann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Den feingepulverten Rückstand mischt man mit 3 g MgO, feuchtet nochmals mit W. an und bringt rasch wieder zur Trockne. Die wieder gepulverte M. wird bei 105° getrocknet und dann mit W. und säurefreiem Ä. 5 Stdn. lang extrahiert. (Arch. der Pharm. **238**. 383—87. 25/7. [12/6.].) PROSKAUER.

O. H. Klein und **S. F. Peckham**, *Cementprüfung. Auszug.* Aller Cement, welcher von einem Siebe mit 100 Maschen auf den Linearzoll zurückgeworfen wird, hat sehr geringen Wert als Cement. Bei kohlensäurehaltigen Sorten ist diese hauptsächlich in den gröſseren Partikeln enthalten. Die Vff. stimmen SHIMER (J. Soc. Chem. Ind. **18**. 521) zu, welcher tadelt, daſs der in verdünnten Säuren unlösliche Rückstand als Kieselsäure angesprochen werde, aber sie betonen auch, daſs es für die Bestimmung der Güte der Ware irrelevant ist, woraus er besteht. Sie verwerfen ferner jedes Trocknen der Proben vor der Analyse und behaupten, daſs alle wirksamen Bestandteile des Cements in 10%ig. Salzsäure löslich sind. Die Unterss. von NEWBERRY (J. Soc. Chem. Ind. **16**. 887—97; C. **98**. I. 281) sind physikalisch vorzüglich, aber für die Fabrikation ohne praktischen Wert, wenn es für die Erzielung eines Materials, das den Anforderungen der physikalischen Prüfung genügt, Aufschlüsse zu erhalten gilt. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 644—45. 31/7. [25/5.] New-York.) RUFF.

Bibliographie.

Alessandri, P. E., Chimica applicata all' igiene. Guida pratica ad uso degli ufficiali sanitari, medici, farmacisti ecc. Milano 1900. 12. 536 pg. c. 2 tavole. Mark 5.

Henderson, G. G., and **Parker, M. A.**, Introduction to analytical Chemistry. London 1900. 8. 228 pg. cloth. Mark 5,40.

Hertz, H., Licht und Elektrizität. 11. Auflage. Bonn 1900. 8. Mark 1.

Jochmann, E., Grundriſs der Experimentalphysik und Elemente der Chemie, sowie der Astronomie und mathematischen Geographie. 14., vermehrte Auflage von O. HERMES und P. SPIESS. Berlin 1900. gr. 8 mit 4 Tafeln, 2 Karten und 407 Holzschnitten. Mark 5.

Klein, F., und **Riecke, E.**, Über angewandte Mathematik und Physik in ihrer Bedeutung für den Unterricht an den höheren Schulen. Vorträge, gehalten in Göttingen, Ostern 1900, bei Gelegenheit des Ferienkurses. Mit einem Wieder-

abdruck verschiedener einschlägiger Aufsätze von F. Klein. Leipzig 1900. gr. 8. VII u. 252 SS. mit 84 Holzschnitten. Leinenband. Mark 6.

Manuel Suisse des Denrées alimentaires. Méthodes d'analyse et données pour l'appréciation des Denrées alimentaires et objets d'usage domestique. Ouvrage élaboré à la demande du Département fédéral de l'Intérieur par la Société des Chimistes analystes Suisse. Berne 1900. 8. VIII et 249 pg. Mark 5.

Tissandier, M., La Pratique expérimentale radiographique. Manuel des applications générales des rayons de Röntgen. Paris 1900. 12. 136 pg. Mark 2.

Witt, O., Katalog der Sammelausstellung der deutschen chemischen Industrie auf der Weltausstellung zu Paris 1900. Berlin 1900. 4. VIII u. 215 SS. Leinenband. Mark 3.

Wöhler. — Kahlbaum, G. W. A., Friedrich Wöhler. Ein Jugendbildnis in Briefen an H. v. Meyer. Mit Anmerkungen. Leipzig 1900. gr. 8. 97 SS. Mark 2,40.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Organische Verbindungen, verschiedene. **Badische Anilin- und Sodafabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Nitroderivaten der Dialphyldiamidoanthrachinone.* Im Patent 106227 (C. 1900. I. 740) wurde gezeigt, dafs beim Erhitzen von Dinitroanthrachinonen mit primären aromatischen Aminen, unter Austausch der Nitrogruppe gegen Aminreste, Produkte erhalten werden, welche als *Dialphylido-(Dialphyldiamido-)anthrachinone* aufzufassen sind. Diese Verbb. lassen sich durch Behandeln mit Salpeter, Salpeterschwefelsäure oder sonstigen Nitrierungsmitteln leicht in Nitrokörper überführen, deren Eigenschaften aus der folgenden Tabelle zu ersehen sind:

Nitrokörper, dargestellt aus:	Aussehen in Pulverform	Wasser	Natronlauge	Warmer Alkohol	Kaltes Anilin	H_2SO_4 66° Bé.
1·4′-Dianilidoanthrachinon	orangefarbenes Pulver	unlöslich	löslich braun	leicht lösl. mit gelber Farbe	braune Lösung	orangegelb
1·4′-Di-p-toluidoanthrachinon	ziegelrotes Pulver	desgl.	unlöslich	kaum löslich	rotorange	rotbraun
1·1′-Di-p-toluidoanthrachinon	desgl.	desgl.	desgl.	ziemlich l. orange	desgl.	desgl.
1·3′-Dianilidoanthrachinon	ziegelrotes Pulver	unlöslich	unlöslich	wenig l. orange	rotorange	braungelb
1·4′-Dianilidoanthrachinon	geblichrotes Pulver	desgl.	desgl.	desgl.	orange	gelbbraun

Unter 1,1′-Dialphylidoanthrachinonen sind diejenigen verstanden, welche dem Chrysazin, unter 1,3 diejenigen, welche dem Xanthopurpurin entsprechen. Die neuen Nitroverbb. sollen zur Darst. von Farbstoffen verwendet werden. (Patentbl. 21. 956. DRP. 111866. 22/8. 99.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von p-Oxy-p¹-amido-o¹-oxydiphenylamin aus p-Oxy-p¹-amidodiphenylamin-o¹-sulfosäure.* In der Oxyamidodiphenylaminsulfosäure, welche der Formel $(OH)^4C_6H_4(NH)^1\cdot C_6H_4(SO_3H)^2(NH_2)^4$ entspricht, läßt sich durch Schmelzen mit Alkalien die Sulfogruppe leicht gegen (OH) umtauschen.

Zur Darst. dieser *p-Oxy-p¹-amidodiphenylamin-o¹-sulfosäure* erhitzt man p-Nitrochlorbenzolsulfosäure mit p-Amidophenol u. Natriumacetat u. reduziert die erhaltene *Nitrooxydiphenylaminsulfosäure.*

Das neue p-Oxy-p¹-amido-o¹-oxydiphenylamin giebt, mit Schwefel und Schwefelalkalien verschmolzen, je nach der Höhe der dabei angewendeten Temperatur einen blauen oder schwarzen Farbstoff. (Patentbl. **21**. 956. DRP. 111891. 9/5. 99.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von neutralen Estern der Phenylglycin-o-carbonsäure.* Zur Darst. von neutralen Estern der Phenylglycin-o-carbonsäure läßt man auf die Ester der Anthranilsäure Ester der Chloressigsäure mit oder ohne Zusatz von kaustischen, kohlensauren oder essigsauren Alkalien oder Erdalkalien in der Wärme einwirken.

Phenylglycin-o-carbonsäuredimethylester bildet, aus h. A. umkrystallisiert, farblose Nadeln, F. 90°. Methyläthylester, aus Chloressigsäureäthylester und Anthranilsäuremethylester, F. 48°; Diäthylester, F. 73°.

Die neutralen Phenylglycin-o-carbonsäureester zeichnen sich vor der Phenylglycincarbonsäure durch die technisch wichtige Eigenschaft aus, durch Natriumalkoholat oder metallisches Natrium sehr glatt in Indoxylsäureester überzugehen. (Patentbl. **21**. 956. DRP. 111911. 15/6. 98.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von m-Amido-p-oxybenzoësäureestern.* Die therapeutisch wichtigen Alkylester der *m-Amido-p-oxybenzoësäure* wurden bisher entweder durch Esterifizieren der freien Säure oder durch Reduktion der p-Oxy-m-nitrobenzoësäureester dargestellt (vgl. die Patentschriften 97333 und 97334; C. **98**. II. 525 und 526).

Man kann nun diese Körper in äußerst glatter, technisch sehr leicht ausführbarer Weise darstellen, wenn man die Ester der p-Oxybenzoësäure mit Diazoverbb. kuppelt u. dann die so erhaltenen Azofarbstoffe durch Einw. von Reduktionsmitteln spaltet, wobei man unter Rückgewinnung des als Diazoverb. verwendeten Amins in glatter Weise die Ester der m-Amido-p-oxybenzoësäure erhält. (Patentbl. **21**. 957. DRP. 111932. 13/7. 99.)

Ludwig Sell & Co., München, *Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Saligenin und Gerbsäuren.* Die Erfindung betrifft ein gegen harnsaure Diathese anwendbares Kondensationsprod. zwischen *Saligenin* u. Gerbsäure. Dieser Körper kann hergestellt werden, entweder, wenn man Saligenin direkt in erwärmter, salzsaurer Lsg. auf Gerbstoff einwirken läßt, oder wenn man Salicin und Gerbstoff längere Zeit in salzsaurer Lsg. erwärmt, wobei auch hier das aus dem Salicin abgespaltene Saligenin in Rk. tritt. Als Gerbstoff sind nur diejenigen Gerbstoffe verwendbar, welche beim Behandeln mit verd. SS. in Gerbsäuren, Glykose etc. gespalten werden, z. B. Eichengerbstoff, Chinagerbstoff, Kastaniengerbstoff u. dgl., nicht aber die Gerbstoffe, die beim Behandeln mit verd. SS. Gallussäure abspalten, wie z. B. das Tannin. Das Prod. besteht wahrscheinlich hauptsächlich aus *Gerbsäureoxybenzylester;* es ist unl. in W., swl. in Bzl., Ä., wl. in Aceton, ll. in A., Holzgeist, 50%ig. Essigsäure, durch W. fällbar; l. in NH_3 und kaustischen Alkalien mit dunkelbrauner Farbe, beim Neutralisieren mit SS. wieder ausfallend. Reduziert FEHLING'sche Lsg. sehr stark. Die alkoh. Lsg. giebt mit Eisenchlorid weder Gerbsäure-, noch Saligeninreaktion. (Patentbl. **21**. 957. DRP. 111963. 23/12. 97.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung des β_1-β_2-α_4-Trioxynaphtalins.* Wird die β_1-Naphtol-β_2-β_3-β_4-trisulfosäure mit Alkalien verschmolzen, so erhält man die *β_1-β_2-α_4-Trioxynaphtalin-β_3-sulfosäure.* Es hat sich nun gezeigt, daß diese S. durch Erhitzen mit W. oder verd. Mineralsäure auf höhere Temperaturen die Sulfogruppe verliert und in *β_1-β_2-α_4-Trioxynaphtalin*, $C_{10}H_5(OH)_3$, übergeht. β_1-β_2-α_4-Trioxynaphtalin schm. bei 164—165°. Es ist in W. sl., in A. u. Ä. sll. In Bzl. und Chlf. kaum l. Die wss. Lsg. wird durch Soda bei Luftzutritt braun gefärbt, Eisenchlorid giebt eine intensiv blaue Färbung. Mit Essigsäureanhydrid

u. etwas Natriumacetat erhitzt, geht das Trioxynaphtalin in eine Triacetylverb. über, die in schönen Nadeln, F. 125—126°, gewonnen wird.

Der besondere technische Wert des neuen Trioxynaphtalins beruht auf der Stellung seiner Hydroxyle. Es gelingt nämlich unter geeigneten Bedingungen, Azogruppen und andere chromogene Gruppen in die Hälfte des Naphtalinkerns zu dirigieren, in welcher das α-Hydroxyl enthalten ist. Hierbei bleiben die in Stellung β_1-β_2 stehenden Hydroxyle der anderen Kernhälfte unberührt, und die betreffenden Derivate haben daher die Eigenschaft, sich mit Beizen auf animalischer und vegetabilischer Faser vollkommen echt zu fixieren. (Patentbl. **21**. 957. DRP. 112098. 3/12. 98.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Leukobasen der Triphenylmethanreihe.* Das Verf. der Patentschrift 109664 läfst sich auf solche Amidoderivate der Benzolreihe ausdehnen, in welchen, gleichwie bei dem o-Toluidin, die Orthostellung zu der Amidogruppe durch einen Substituenten ersetzt ist. Derartige Substituenten sind z. B. Chlor, Brom, die Nitro-, Äthoxyl-, bezw. Methoxylgruppe. Diese Substitutionsprodd. liefern, ebenso wie die Prodd. des Hauptpatentes, bei Ggw. von stark konz. Schwefelsäure mit dem Hydrol kondensiert, andere Prodd. als bei Ausführung dieser Kondensation in der seither üblichen Weise mit verd. SS., nämlich Leukobasen grüner Farbstoffe. Die Leukobase aus *Tetramethyldiamidobenzhydrol* und *o-Chloranilin* bildet eine hellgrüne, krystallinische M., wl. in A.; aus Methylalkohol feine, weifse Nadeln, F. 164—165°. Liefert durch Oxydation einen Farbstoff, der tannierte Baumwolle grün färbt. Die Base aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und o-Anisidin schmilzt bei 130°. (Patentbl. **21**. 957. DRP. 112175. 25/7. 99.; Zus. zu Pat. 109664. 16/4. 99.; vgl. C. **1900**. II. 459.)

Farbstoffe. **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe.* Amidoanthrachinone und deren Derivate, z. B. Amidoxyanthrachinone und ihre Sulfosäuren, gehen durch Behandlung mit Formaldehyd u. schwefliger S., bezw. deren Salzen in Säurefarbstoffe über, welche Wolle im sauren Bade in roten bis grünblauen Nüancen anfärben. Es ist daher durch das neue Verf. möglich, solche Substanzen, welche an und für sich als Farbstoffe nicht verwendbar sind, wie die Amidoanthrachinone, p-Diamidoanthrarufin etc., auf leichte und elegante Weise in kräftige Säurefarbstoffe überzuführen. Die Rk. geht wahrscheinlich in der Weise vor sich, dafs in jede Amidogruppe ein Methylsulfosäurerest eintritt. So bildet sich z. B. aus dem *1,5-Diamidoanthrachinon* eine Sulfosäure von der Formel:

$$(SO_3H)CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2(SO_3H).$$

Das Verf. besteht im allgemeinen darin, dafs man das betreffende Amidoanthrachinonderivat in wss. Lsg. mit Formaldehyd u. Sulfiten oder Bisulfiten zweckmäfsig unter Zusatz von etwas Salz- oder Schwefelsäure bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur behandelt. Körper, die in W. unl. oder swl. sind, werden zweckmäfsig in Pastenform verwendet.

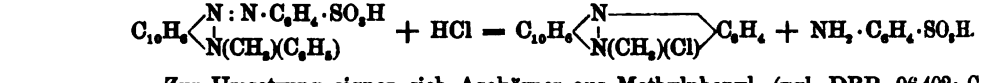
Das Prod. aus 1,5-Diamidoanthrachinon bildet ein braunrotes Pulver, das im Gegensatz zu 1,5-Diamidoanthrachinon in W. mit roter Farbe ll. ist. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist intensiv blau gefärbt, während sich 1,5-Diamidoanthrachinon in Schwefelsäure mit gelber Farbe löst. In der folgenden Übersicht sind die charakteristischen Eigenschaften der Prodd. zusammengestellt:

Formaldehydverbb. von:	Lösung in				Färbungen auf	
	Wasser	Natronlauge	Schwefelsäure, konz.	Schwefels. nach Zusatz von Borsäure	chromgebeizter Wolle	ungebeizter Wolle
1·5-Diamidoanthrachinon	bläulich rot	bläulich rot	blau	unverändert	rot	rot

Formaldehydverbb. von:	Lösung in				Färbungen auf	
	Wasser	Natronlauge	Schwefelsäure, konz.	Schwefels. nach Zusatz von Borsäure	chromgebeizter Wolle	ungebeizter Wolle
1,8-Diamidoanthrachinon	blaurot	blaurot	schmutzig blau	unverändert	bläulichrot	bläulichrot
p-Diamidoanthrarufin	blau	grünlichblau	gelbgrün	blau	grünblau	blau
Diamidoanthrarufindisulfosäure	grünlichblau	grünlichblau	gelb	erst grün, dann grünlichblau	grünblau	blau
Diamidochrysazindisulfosäure	blau	blau	gelb	schmutzig gelbgrün	grünblau	blau
Diamidoanthrarufinmonosulfosäure	blau	blau	gelbbraun	blau	grünblau	blau
Diamidoanthrachrysondisulfosäure	blauviolett	blau	rotbraun	rötlichbraun	blau	violettblau

(Patentbl. 21. 962. DRP. 112115. 10/1. 99.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Naphtophenazoniumverbindungen.* Das Verf. besteht darin, daſs Azokörper aus gewissen tertiären Derivaten des β-Naphtylamins, bezw. dessen Sulfosäuren beim Behandeln mit Mineralsäuren unter Ringbildung aufgespalten werden und Azoniumverbb. geben im Sinne der Gleichung:



Zur Umsetzung eignen sich Azokörper aus Methylphenyl- (vgl. DRP. 96402; C. 98. II. 240), Methyltolyl-β-naphtylamin oder Äthylphenyl-, Äthyltolyl-β-naphtylamin, sowie deren Sulfosäuren.

Das noch nicht bekannte *Methyl-p-tolyl-β-naphtylamin* schmilzt bei 75°, ist all. in Ä., Bzl., Chlf., ll. in h. A., aus dem es in Tafeln krystallisiert erhalten werden kann.

Äthylphenyl-β-naphtylamin schmilzt bei 58° und krystallisiert aus A. in derben, prismatischen Krystallen. Es verhält sich den eben genannten Lösungsmitteln gegenüber ähnlich wie die vorerwähnte Base.

Äthyl-p-tolyl-β-naphtylamin zeigt ähnliche Eigenschaften wie die beiden vorstehend beschriebenen Basen, konnte jedoch bis jetzt in krystallinischer Form noch nicht erhalten werden. Die erwähnten tertiären Basen bilden keine beständigen Chlorhydrate; sie lösen sich in konz. Salzsäure in geringer Menge auf, werden jedoch aus diesen Legg. beim Verd. mit W. wieder gefällt.

Die durch Sulfonierung der eben erwähnten tertiären Basen darstellbaren Sulfosäuren bilden in W. ll. Na-Salze, welche in A. unl. sind. Die freien Sulfosäuren selbst sind in W. sowohl wie in A. l. Zur Darst. des *Methylnaphtophenazoniumchlorids* wird der Farbstoff, der aus diazotierter Sulfanilsäure und Phenylmethyl-β-naphtylamin entsteht, mit 10 Tln. h. W. und 1 Tl. konz. Salzsäure digeriert. Das entstandene Methylphenylnaphtophenazoniumchlorid geht mit gelber Farbe in Lsg. Man filtriert von ausgeschiedener Sulfanilsäure und etwas Harz und fällt den neuen Farbstoff durch Chlorzink oder Kochsalz; er scheidet sich in Form orangefarbener

Nädelchen aus, welche tannierte Baumwolle orangegelb färben. Das Methylnaphtophenazoniumchlorid ist in Ä. oder Bzl. unl. Die wss. Lsg. wird durch Zusatz von Natronlauge gefällt, durch verd. Sodalsg. oder Ammoniaklsg. jedoch nicht. Bei längerem Stehen der zuletzt genannten Lsg. geht die Naphtophenazoniumverb. über in Aposafranon.

Die Darst. des Azokörpers und die B. des Azoniumringes lassen sich zu einer Operation vereinigen.

Die Prodd. bilden ein wertvolles Ausgangsmaterial für die Herstellung von Safraninen und rosindulinähnlichen Farbstoffen. (Patentbl. **21**. 962. DRP. 112116. 13/5. 99.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines schwarzen, direkt färbenden Baumwollfarbstoffes*. Ein wertvolles Tiefschwarz erhält man beim Verschmelzen derjenigen *o-Oxydinitrodiphenylamincarbonsäure*, welche man durch Einw. von 1,3,4-Dinitrochlorbenzol auf o-Amidosalicylsäure bei Ggw. von Natriumacetat darstellen kann. Diese Carbonsäure bildet, aus Eg. krystallisiert, feine, gelbe Nädelchen, F. 265°. Das Na-Salz der S. erhält man, wenn man die S. in verd. h. Sodalsg. auflöst und dann erkalten läfst, wobei das Salz in orangefarbenen Nadeln ausfällt.

Der durch Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali dargestellte Farbstoff ist l. in W. mit grünstichig blauschwarzer Farbe, in Natronlauge von 30% rotviolett und in verd. Schwefelnatriumlsg. blauschwarz. Der Farbstoff färbt Baumwolle in sodaalkalischem Bade direkt tiefschwarz an. (Patentbl. **21**. 991. DRP. 112182. 28/3. 99.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe*. Bei dem in Pat. 108215 (C. **1900**. I. 1056) und Zus.-Pat. 111744 (vgl. C. **1900**. II. 610) beschriebenen Verf. läfst sich das m-Toluylendiamin ersetzen durch m-Phenylendiamin und Resorcin. Die auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe besitzen gleichfalls die wertvollen Eigenschaften der in den obengenannten Patenten beschriebenen Prodd. und unterscheiden sich von diesen nur durch eine etwas grauere Nüance. Das Verf. zur Herstellung dieser Farbstoffe schliefst sich völlig dem in der Patentschrift 108215 beschriebenen an. (Patentbl. **21**. 991. DRP. 112218. 12/8. 93.; Zus. zu Pat. 108215. 29/7. 93.; vgl. C. **1900**. I. 1056.)

Neue Patente.*)

Kl. 12 p. Nr. 108761 vom 4/3. 99. [3/8. 1900].

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Monoacetylindoxyl*. Die beiden Acetylgruppen des in der Patentschrift 113240 (vgl. C. **1900**. II. 615) beschriebenen *Diacetylindoxyls* verhalten sich verschieden. Die Verseifung läfst sich so leiten, dafs ausschliefslich die am Sauerstoff befindliche Acetylgruppe abgespalten wird unter Bildung von *Monoacetylindoxyl* der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}N(CO\cdot CH_3)\\ C(OH)\end{matrix}>CH$. Als gelinde wirkendes Verseifungsmittel verwendet man zweckmäfsig Natriumbisulfit, neutrales Natriumsulfit oder phosphorsaures Na.

Das Prod. ist in k. W. swl.; ll. in sd. W., in A., sowie in k. verd. Ätzkalilauge. F. 135° nach vorherigem Zusammensintern. Bei längerem Stehen der ätzalkal. Lsg. tritt vollständige Verseifung ein. Das Monoacetylindoxyl eignet sich für die Zwecke der Färberei und Druckerei behufs Erzeugung von Indigo auf der Faser.

Kl. 12 p. Nr. 113164 vom 8/4. 99. [7/8. 1900].

Karl Schwickerath, Detroit (Michigan, V. St. A.), *Verfahren zur Reinigung von aus Hefe hergestellter Rohnukleïnsäure*. Durch die bisherigen Reinigungsmethoden des *Hefenukleïns*, wie Auflösen der rohen Nukleïnsäure in verd. Alkali ($NaOH$, NH_4) und Fällung mit angesäuertem A. kann eine die *Nukleïnsäure* verunreinigende schleimige braune Substanz nicht entfernt werden. Die Trennung gelingt nun durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. neutraler oder

*) Vgl. Seite 462 u. 510.

schwach alkal. Lsg. Die braune schleimige Substanz geht dabei mit dem ausgefällten Manganoxydhydrat eine unl. Verb. ein, welche durch Filtration leicht abgetrennt werden kann. Aus dem Filtrat wird die reine Nukleïnsäure durch angesäuerten A. ausgefällt.

Die auf die beschriebene Art erhaltene Nukleïnsäure ist fast weifs, amorph. Sie qildet mit Metalloxyden Salze, wovon insbesondere jene mit Eisen. Silber u. Quecksilber, die in W. l. sind. zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden sollen. Die S. ist in ammoniakalischem und alkal. W. ll. und kann daraus durch angesäuerten A. ausgefällt werden.

Kl. 12 p. Nr. 113384 vom 19/7. 99. [7/8. 1900].

Ernst Silberstein, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten des Phenyldimethylpyrazolons mit primären aromatischen Aminen.* Bei Ggw. wasserentziehender Mittel, wie $POCl_3$ oder PCl_5, läfst sich Antipyrin mit primären aromatischen Basen kondensieren. Das Kondensationsprod. aus Anilin und Antipyrin, $\begin{matrix} CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot C : CNC_6H_5 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH_3\cdot C\text{———————}CH \end{matrix}$, wird durch Erhitzen von salzsaurem Anilin, Antipyrin und $POCl_3$ auf ca. 250° dargestellt. Man l. die nach dem Erkalten gelbe, glasige M. in verd. Salzsäure.

Durch Verdünnung der klaren Lsg. mit viel W. und Übersättigen mit Alkalien fällt ein dickes Öl, welches bald krystallinisch erstarrt. Die Krystallm. wird aus verd. A. umkrystallisiert und giebt kleine Nadeln, F. 124°. Der Körper ist in W. unl., in A., Ä., Bzl., Xylol ll. Er ist eine schwache Base, da er ll. in verd. SS. ist, aus welchen Lsgg. er durch Alkalien wieder abgeschieden wird. Er zeigt die von Knorr angegebene *Pyrazolinreaktion;* es treten nämlich in schwefelsaurer Lsg. rote bis blaue Färbungen auf. Das Vorhandensein einer Methingruppe wird durch die B. einer gelben, gut krystallisierenden Nitrosoverb. dargethan.

Das Kondensationsprod. aus Antipyrin und p-Toluidin, $C_{16}H_{19}N_3$, bildet kleine, schwach gelblich gefärbte Nadeln, F. 111°.

Kl. 12 q. Nr. 113292 vom 28/7. 99. [6/8. 1900].

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten der Dialphyldiamidoanthrachinone.* Bei der Behandlung der gemäfs Patentschrift 108274 (vgl. C. **1900**. I. 1081) darstellbaren Sulfosäuren der *Dialphyldiamidoanthrachinone* mit Halogenen tritt Substitution und gleichzeitig Abspaltung der Sulfogruppe ein. Die Halogenderivate sind in W. unl.; ihre übrigen Eigenschaften sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Farbe des Pulvers	A.	Eg.	Bzl.	Lsg. in H_2SO_4
Bromderivat aus *1·4'-Dianilidoanthrachinonsulfosäure*	rot	kalt: swl.; heifs: leichter l.	zll.	ll.	schmutzig violett
		mit gelbroter Farbe			
Bromderivat der *1·4'-Dianilidoanthrachinonsulfosäure* (aus dem auf Eis gegossenen Reaktionsgemisch von 1·4'-Dianilidoanthrachinon und Oleum)	braun	kalt: swl.; warm: leichter l.	leicht löslich		bräunlich
		mit kirschroter Farbe			
Chlorderivat aus *1·4'-Di-p-toluidoanthrachinonsulfosäure*	braun	zll.	leicht löslich		gelbbraun
		mit bräunlich kirschroter Farbe			
Chlorderivat aus *1·4'-Dianilidoanthrachinonsulfosäure*	ziegelrot	ll. mit orangeroter Farbe			braun

Kl. 22$_b$. Nr. 112297 vom 15/5. 98. [9/6. 1900].

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Paris, *Verfahren zur Umwandlung von substituierten Amidobenzylbenzoësäuren in substituierte Amidoanthrachinone.* Die *Dimethyl-*, bezw. *Diäthylamidobenzylbenzoësäure* — aus den entsprechenden Dialkylamidobenzoylbenzoësäuren (C. r. d. l'Acad. des sciences **119**. 205) nach HALLER u. GUYOT durch Reduktion erhältlich (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1250) — geben, mit konz. Schwefelsäure erhitzt, Körper, welche die Eigentümlichkeit der Anthranole haben und durch Oxydationsmittel in entsprechende Anthrachinone umgewandelt werden. Man kann ein beliebiges Oxydationsmittel anwenden; unter anderem seien angeführt: ein Luftstrom in alkal. Lsg., Chromsäure in essigsaurer Lsg. oder Eisenchlorid in schwefelsaurer Lsg.; in diesem letzteren Falle kann die Oxydation mehrere Phasen aufweisen. Das auf die Anthranole einwirkende Eisenchlorid erzeugt zunächst eine sehr intensive violette Färbung, die wahrscheinlich von der B. von Oxanthranolen herrührt. Wenn man sodann die Lsg. auf 50—60° erwärmt, so erscheinen darin Krystalle der substituierten Amidoanthrachinone. *Dimethylanthrachinon*, rote Krystalle, F. 180°; seine chemischen Färbeeigenschaften sind in Patenschrift 108837 (vgl. C. **1900**. I. 1214) beschrieben. An demselben Orte ist auch *Diäthylamidoanthrachinon*, rote Krystalle, F. 162°, näher beschrieben.

Kl. 22$_b$. Nr. 112913 vom 15/5. 98. [18/7. 1900].

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Paris, *Verfahren zur Umwandlung der Diäthylamido-m-oxybenzylbenzoësäure in Diäthylamidooxyanthrachinonsulfosäure.* Das Verfahren der Patentschrift 112297 (s. vorstehend) zur Überführung substituierter Amidobenzylbenzoësäuren in die entsprechenden Amidoanthrachinone wird noch vereinfacht, wenn man als Kondensationsmittel statt konz. H_2SO_4 eine an Anhydrid reiche H_2SO_4 anwendet; es wird alsdann durch das Anhydrid außer der Kondensation zugleich die Oxydation bewirkt, und gleichzeitig tritt Sulfurierung der Prodd. ein.

Aus der von HALLER und GUYOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 251) beschriebenen *Diäthylamido-m-oxybenzylbenzoësäure* erhält man *Diäthylamido-m-oxyanthrachinonsulfosäure*, die in sehr feinen, rötlich braunen Nadeln krystallisiert, l. in A. mit bräunlich roter Farbe, unl. in Bzl., Toluol u. in gewöhnlichem Ä.; ll. in neutralem, alkal. oder saurem h. W.; in rauch. H_2SO_4 mit rot orange Farbe l. Die Diäthylamido-m-oxyanthrachinonsulfosäure färbt Wolle in saurem Bade mit weinroter Nüance.

Kl. 22$_b$. Nr. 113336 vom 22/12. 98. [2/8. 1900].

Chemische Fabrik von Heyden, Aktiengesellschaft, Radebeul bei Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus β-Naphtochinon und Derivate desselben.* Beim Erhitzen der grünen Lsgg. von *β-Naphtochinon* oder *Dinaphtylchinhydron* in konz. H_2SO_4 tritt Farbenumschlag ein, zuerst nach Grünschwarz, dann Blauschwarz, später Rötlichschwarz, bis zuletzt bei Temperaturen von 120—230° nach Rot, bezw. Braun. Gleichzeitig entwickelt sich SO_2, und die M. giebt, wenn man eine Probe mit W. und überschüssiger NaOH löst, eine grünblaue, in den späteren Stadien violettblaue Lsg. Der Oxydationsvorgang wird durch Zusatz von Borsäure zur Schwefelsäurenaphtochinonlsg. erleichtert. Durch Eingießen der Schmelze in W. und Aufarbeiten nach üblichen Methoden erhält man die Farbstoffe entweder als neutrale Pasten oder als Natriumsalze, welche ungebeizte Wolle grünblau bis braun, chromierte Wolle oder mit Al, Fe oder Sn gebeizte Fasern in dunkeln bis schwarzen Tönen anfärben.

Wegen der Ähnlichkeit der Prodd. mit Naphtazarin wird angenommen, daß ein einfaches oder dimolekulares isomeres *Dioxynaphtochinon* vorliegt, das sich vom β-Naphtochinon ableitet und nicht vom α-Naphtochinon, wie das Naphtazarin, denn aus α-Naphtochinon läßt sich das entsprechende Prod. nach dem beschriebenen Verf. nicht darstellen.

Der Zusatz von mehr Borsäure oder längere Operationsdauer, sowie Arbeiten bei höherer Temperatur bewirken, solange nicht Zerstörung des Farbstoffs eintritt, weitergehende Hydroxylierung, wodurch die Nüance wenig nach Braun hin verändert wird.

Kl. 22 d. Nr. 113334 vom 1/7. 97. [7/8. 1900].
(Zus. zu DRP. 113195 vom 10/4. 97. [vgl. S. 552]; früheres Zus.-Pat.: 113332 [vgl. S. 616]).

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines blauen Baumwollfarbstoffs.* Während gemäfs Patentschrift 90369 (vgl. C. 97. I. 840) α_1-α_2, bezw. α_1-β_1-Amidonaphtol in der Schwefelschmelze (Patent 85333; vgl. C. 96. I. 1288) Farbstoffe liefert, die Baumwolle im alkal. Bade schwarz färben, entsteht aus α_1-α_4-*Amidonaphtol* ein technisch wertloser brauner Schwefelfarbstoff. Aus diesem braunen Farbstoff läfst sich nun nach dem Verf. des Patentes 113195 ein wertvoller blauer Baumwollfarbstoff isolieren. Man extrahiert die Rohschmelze so lange mit w. W., bis der darin enthaltene leichter l. blaue Bestandteil in Lsg. gegangen, und fällt aus den vereinigten Filtraten den Farbstoff in geeigneter Weise. Der Farbstoff hat dieselben Eigenschaften, wie der gemäfs dem Hauptpatent aus den peri-Amidonaphtosulfosäureschmelzen isolierte blaue Farbstoff.

Der beim Auslaugen der Rohschmelze hinterbleibende schwerer l. Bestandteil färbt Baumwolle in schwefelalkalihaltigem Bade braun.

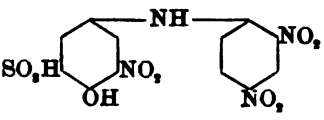
Kl. 22 d. Nr. 113335 vom 29/11. 98. [8/8. 1900].
(Zus. zu DRP. 113195 vom 10/4. 97. [vgl. S. 552]; frühere Zus.-Pat.: 113332. 113334 [vgl. S. 616 u. vorst.]).

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von violetten Baumwollfarbstoffen.* Die *Amido-α_1-α_4-dioxynaphtalinsulfosäuren* und alle diejenigen Substanzen, welche, wie z. B. die *Nitroso-α_1-α_4-dioxynaphtalinsulfosäuren* und die *Azofarbstoffe der α_1-α_4-Dioxynaphtalinsulfosäuren*, durch Reduktion in Amido-α_1-α_4-dioxynaphtalinsulfosäuren übergehen, liefern beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali, mit Alkalipolysulfiden, Gemengen von Schwefel u. Alkali etc. Rohschmelzen, die sich gemäfs dem Verf. des Hauptpatentes 113195 in zwei vollständig voneinander verschiedene Farbstoffe zerlegen lassen, von denen der eine die Fähigkeit besitzt, Baumwolle violett anzufärben, während der andere graue bis braune Nuancen liefert.

Aus den l. Anteilen der Rohschmelzen werden durch Fällen mit Kochsalz, Chlorzink etc. Farbstoffe gewonnen, die auf Baumwolle in kochenden, mit reduzierenden Substanzen (wie Traubenzucker und Soda, Schwefelalkali etc.) versetzten Bädern, sowie in k. Bädern unter Zusatz von Schwefelalkali violette Färbungen erzeugen, während die beim Auslaugen infolge ihrer Schwerlöslichkeit zurückbleibenden Nebenprodd. in schwefelalkal. Bade grau bis braun färben.

Kl. 22 d. Nr. 113337 vom 29/9. 99. [3/8. 1900].

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung eines braunen Baumwollfarbstoffes.* Durch Nitrieren von p-Amidophenol-o-sulfosäure kann man *p-Amido-o-nitrophenol-o-sulfosäure* darstellen; unl. in A. und k. W., etwas leichter l. in kochendem W., krystallisiert aus der rotgefärbten Lsg. in Form von glänzenden, blafs rötlichbraun gefärbten Nädelchen; bildet ein Mono- und ein Dinatriumsalz, ersteres in W. mit rötlichgelber Farbe l., letzteres in W. mit tief blutroter Farbe äufserst ll.; aus beiden Lsgg. scheidet sich nach Zusatz von Mineralsäuren die freie S. in krystallisierter Form allmählich wieder ab. Behandelt man die p-Amido-o-nitrophenol-o-sulfosäure bei Ggw. von geeigneten, HCl-bindenden Mitteln, wie z. B. Soda oder Acetat, mit Dinitrochlorbenzol, so ist nach kurzer Zeit fast vollständige Umsetzung eingetreten, u. es hat sich ein nicht mehr diazotierbares Kondensationsprodukt der nebenstehenden Formel gebildet.



Diese *Trinitrooxydiphenylaminsulfosäure* liefert beim Erhitzen mit S und Schwefelalkali einen Farbstoff, welcher eine ausgezeichnete Affinität zur Baumwollfaser besitzt und diese in braunen, marronähnlichen Tönen anfärbt; durch Behandeln mit Kupfervitriol in essigsaurem Bade geht der Ton nach Dunkelbraun über.

Schlufs der Redaktion: den 27. August 1900.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

„Der neben der Klassenzahl angegebene Buchstabe bezeichnet die durch die neue Klasseneintheilung vom 1. Juni d. J. ab eingeführte Unterklasse, zu welcher die Anmeldung gehört."

Klasse: 3. September 1900.

6c. H. 23352. **Aromatisch-alkoholische Flüssigkeit**, Verfahren zur Verhütung von Veränderungen — beim Sterilisieren. Dr. Berthold Hoffmann, Berlin. 30/12. 99.

12p. B. 21997. **Eiweisskörper**, Verfahren zur Darstellung von mit Fluor substituierten —. Pharmaceutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans, Frankfurt a. M. 21/1. 98.

12q. R. 14040. **p-Amidophenol**, Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus —. Dr. Chr. Rudolph, Offenbach a. M. 26/2. 1900.

22b. F. 12527. **Naphtazarin**, Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure des —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 30/10. 99.

22b. F. 12698. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von neuen stickstoffhaltigen — der Anthracenreihe; Zus. z. Pat. 86150. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 2/3. 1900.

Klasse:

6. September 1900.

12o. F. 11976. **Mercaptanäther**, Verfahren zur Darstellung von — der Anthracenreihe. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 20/6. 99.

12q. F. 12558. **Amidobenzylanilinsulfosäuren**, Verfahren zur Darstellung von — und Homologen, sowie deren Alkylderivaten; Zus. z. Pat. 87984. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 18/1. 1900.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Biographisch-litterarisches Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. **Carl Schaedler.**

→ Preis gebunden in Leinwand 3 ℳ 60 ₰. ←

Der bekannte Verfasser bietet in diesem Werkchen eine alphabetische Zusammenstellung derjenigen Chemiker aller Zeiten und Völker, welche durch ihre Entdeckungen und Arbeiten ihren Namen mit der Geschichte der Wissenschaft verknüpft haben. Zuverlässige Geburts-, Lebens- und Todesdaten, prägnante Charakterisirung der Stellung eines Jeden in der Wissenschaft, sorgfältige bibliographische Angaben der Hauptwerke sind in diesem handlichen Bändchen für ca. 800 Chemiker vereinigt, so dass dasselbe gleichsam in nuce eine Geschichte und Bibliographie der Chemie bildet.

R. Friedländer & Sohn in **Berlin,** NW. 6, Carlstr. 11.

Lager-Cataloge: Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikalische Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
Physiologische Chemie. Agricultur-Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.
Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gähr.-Chemie.

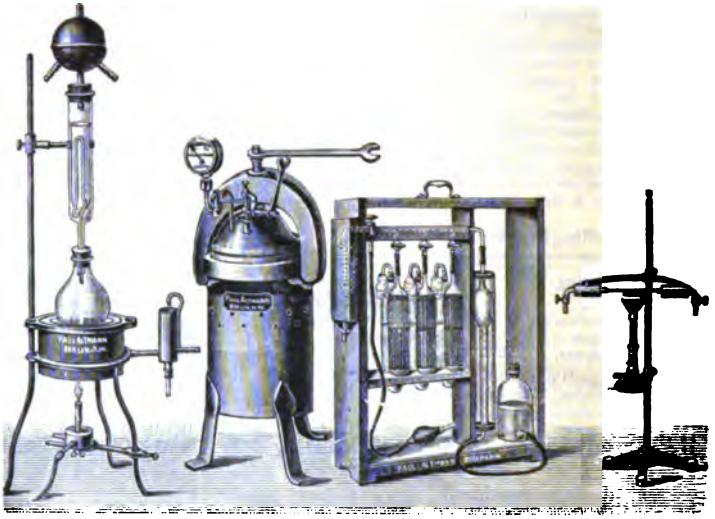
Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Nahrungsmittel-Branche!

Tüchtiger Mann, erfahren in Extractbereitung und Condensirung von Lebensmitteln und Getränken in Pulverform findet Lebensstellung **event.** als Associé. Offerten sub **K. F. 8546** an **Rudolf Mosse, Köln.** = Strengste Discretion. =

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross -8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 ℳ.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Werthigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

= Caseïn =

mehrere Qualitäten besonders preiswerth.
D. Müller & Co., Hamburg.

6 Stck. Gährbottiche aus Eichenholz mit 35 hl Inhalt, nur wenig gebraucht, vorzüglich erhalten, sind veränderungshalber sehr preiswerth zu verkaufen. Reflectanten erfahren Näheres sub **L. V. 3514 Rudolf Mosse, Leipzig.**

☞ Hierzu eine Beilage vom **Frankfurter Metallwerk J. Patrick, Frankfurt a/M.,** betreffend: **Patrick's Original-Oelwaschapparat.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 12. Chemisches 1900. Bd. II.
S. 657—704.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Haefcke in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. Wilhelm Vaubel, Über das Verhältnis zwischen Reaktionsvermögen und Konzentration der Schwefelsäure 657. — Ch. Maurain, Eigenschaften magnetischer Niederschläge, erzeugt innerhalb eines magnetischen Feldes 657. — Paul Vieille, Die Fortpflanzung von Explosionserscheinungen etc. 658. — G. Levi, Zum Studium der Dissociation in kolloidalen Lösungen 658. — Arthur Kendrick, Die Überführungszahl von Schwefelsäuregemischen aus Messungen am Bleiakkumulator 658. — W. Hittorf, Über die Passivität der Metalle 659.

Anorganische Chemie. Georges Claude, Über die Extraktion des Sauerstoffs aus der Luft 660. — A. Peratoner u. G. Oddo, Über die Elektrolyse der Stickstoffwasserstoffsäure 660. — G. Carrara und G. B. Vespignani, Über die Energie einiger Metallhydrate, hergeleitet aus der Hydrolyse ihrer Salze 660. — Frau Curie, Über die Atomgewichte des radiumhaltigen Bariums 661. — Eug. Demarçay, Über einige neue Spektren von seltenen Erden 661. — Daniel Berthelot, Über die Siedepunkte des Zinks etc. 661. — J. H. Kastle u. W. A. Beatty, Einfluſs oxydierender Mittel auf die Reduktion des Quecksilberchlorids durch Oxalsäure 662. — E. Divers u. T. Haga, Die Zersetzung von Hydroxyamidosulfaten durch Kupfersulfat 662. — Marcel Guichard, Über das blaue Molybdänoxyd 662; Eigenschaften des blauen Molybdänoxyds 663. — U. Antony u. A. Lucchesi, Zum Studium des Ruthens etc. 663.

Organische Chemie. F. Krafft, Über Konfiguration etc. der aliphatischen Verbb. 664. — L. Perdrix, Oxydation der zweibasischen Säuren der Fettreihe 664. — P. Petit, Über die Saccharifizierungsdextrine 666. — Adolf Jolles, Zur Kenntnis der Purinbasen 667. — R. Locquin, Einwirkung von Hexamethylentetramin etc. 667. — G. Bruni und P. Berti, Über das kryoskopische Verhalten der in Ameisensäure gelösten Nitroderivate 667. — Fréd. Swarts, Über einige Fluorderivate des Toluols 667. — Theodor Curtius, Zur Reduktion der aromatischen Aldazine 668. — Marcel Delage, Über die Pyrogallolsulfonsäuren 674. — G. Mazzara u. V. Bertozzi, Über die 2-Chlor-3-oxybenzoësäure etc. 675. — J. Kondakow u. E. Lutschinin, Zur Frage der Isomerisation in der Mentholreihe 675. — Heinrich Walbaum, Vorkommen von Methylanthranilsäuremethylester im Mandarinenöl 677. — Friedrich Russig, Über die Orthocarbonsäuren des α- u. β-Hydronaphtochinons und einige Derivate derselben 677. — G. André, Einwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff auf Pyridin 680.

Physiologische Chemie. P. Petit und G. Labourasse, Löslichkeit der stickstoffhaltigen Substanzen des Malzes 680. — Georg Barth, Chemische Studien über die Bitterstoffe des Hopfens 681. — A. C. Hof, Alkaliverteilung in pflanzlichen Geweben 681. — Oscar Lövinson, Keimungs- und Wachstumsversuche an Erbsen 681. — Hougardy, Albumin aus Ochsenserum 682. — Rich. v. Zeynek, Über das durch Pepsinsalzsäure aus Oxyhämoglobin entstehende Hämatin etc. 682. — Martin Jacoby, Über das Aldehyde oxydierende Ferment der Leber etc. 682; Über die fermentative Eiweifsspaltung etc. in der Leber 683; Beziehungen der Leber- und Blutveränderungen bei Phosphorvergiftungen zur Autolyse 683. — N. Alberto Barbieri, Vorläufige Studien über die Chemie des Gehirns 684. — K. Spiro, Beeinflussung der Eiweifskoagulation durch stickstoffhaltige Substanzen 684. — Adolf Magnus-Levy, Über den Bence-Jones'schen Eiweifskörper 684. — Jac. Bouma, Über die bei der Behandlung des Harnindikans mit Ferrichloridsalzsäure auftretenden rotbraunen Farbstoffe 685. — N. Sieber, Über die Umikoff'sche Reaktion in der Frauenmilch 685. — L. Camus und E. Gley, Wirkung der Flüssigkeit der äufseren Prostata des Igels auf die Flüssigkeit der Samenbläschen etc. 685; Einige Eigenschaften und Reaktionen der Flüssigkeit der inneren Prostata des Igels 685. — Th. Panzer, Zur Kenntnis der menschlichen Chylusflüssigkeit 685. — A. Desgrez und V. Balthazard, Die Anwendung der Regeneration eingeschlossener Luft mit Hilfe von Natriumsuperoxyd auf den Menschen 685. — Julius Schütz, Zur Kenntnis der quantitativen Pepsinwirkung 686. — Otto Maas, Über die ersten Spaltungsprodd. des Eiweifses etc. 686. — Meinhard Pfaundler, Zur Kenntnis der Endprodukte der Pepsinverdauung 687. — M. Cloetta, Kann das medikamentöse Eisen nur im Duodenum resorbiert werden? 687. — Eugen Petry, Ausscheidung von leicht abspaltbarem Schwefel durch den Harn 687. — Adolf Jolles und Ferdinand Winkler, Beziehungen des Harneisens zum Bluteisen 687. — Narziss Ach, Über die diuretische Wirkung einiger Purinderivate 688. — R. Wybauw, Zur Kenntnis der pharmakologischen Wirkung der Stoffe aus der Digitalisgruppe 688. — C. Osterwald, Einfluss der Sauerstoffatmung auf die Strychninwirkung 688.

Analytische Chemie. J. Wolff, Volumetrische Bestimmung der Borsäure 688. — P. Cazeneuve, Über das Diphenylcarbazid etc. 688. — Joh. Koenigsberger, Platintiegel zur Alkalibestimmung nach Lawr. Smith 689. — Wavelet, Bestimmung des Kaliums durch Phosphormolybdänsäure 689. — J. Werder, Zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harn 690. — F. Utz, Verflüchtigung des Sublimats mit den Wasserdämpfen etc. 690. — H. Bornträger, Zur Analyse des Phosphorkupfers 690. — Dmitry Balachowsky, Über die elektrolytische Bestimmung des Kadmiums 690. — H. Bornträger, Rasche Wolframprobe, sowie Analyse von Wolframerzen etc. 691. — Alexandre Girard, Bestimmung des Goldes in tellur- und schwefelhaltigen Mineralien 691. — Truchon, Ein neuer Farbstoff für Rotweine 691. — A. Klett, Nachweis von Indican im pathologischen Harn 692. — L. Magnier de la Source, Zur Bestimmung des Weinsteins in Weinen 692. — Ferdinand Jean, Bestimmung der Milchsäure im Handelsprodukte 692. — Jos. Hanuš, Quantitative Bestimmung der Aldehyde mittels Hydrazine 692. — G. Lebbin, Zur Bestimmung der Cellulose 693. — A. Reinsch u. H. Lührig, Über die Veränderlichkeit der Milchtrockensubstanz etc. 693. — K. Farnsteiner, Zur Trennung der Ölsäure von anderen ungesättigten Säuren 694. — Meinhard Pfaundler, Verfahren zur Bestimmung des Amidosäurenstickstoffs im Harne 694. — Adolf Jolles, Über die Fällbarkeit der Harnsäure durch Chlorbarium 694. — Anton Munkert, Zur zollamtlichen Prüfung von Metallwaren auf Vergoldung 695.

Technische Chemie. H. Bunte, Zur Beurteilung der Leistung von Dampfkesseln vom chemischen Standpunkte aus 695. — Wehmer, Über Ersatz der Gärungsmilchsäure durch technische Milchsäure 696. — C. Bleisch u. R. Schweitzer, Vorgänge beim Lüften der Würze 697. — G. Baumert, Über das J. Keilsche Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Stärke und Kleberteig für Bäckereizwecke und dergleichen, DRP. Nr. 102465 697. — A. Luck u. C. F. Cross, Eine Unters. der Cellulosenitrate 698.

Patente 698. — **Neue Patente** 702.

Namenregister.

Ach, N. 688.
André, G. 680.
Antony, U. 663.
Balachowsky, D. 690.
Balthazard, V. 685.
Barbieri, N. A. 684.
Barth, G. 681.
Baumert, G. 697.
Beatty, W. A. 662.
Berthelot, D. 661.
Berti, P. 667.
Bertozzi, V. 675.
Bleisch, C. 697.
Bornträger, H. 690. 691.
Bouma, J. 685.
Bruni, G. 667.
Bunte, H. 695.
Camus, L. 685.
Carrara, G. 660.
Cazeneuve, P. 688.
Claude, G. 660.
Cloetta, M. 687.
Cross, C. F. 698.
Curie, Frau 661.
Curtius, T. 668.
Delage, M. 674.
Demarçay, E. 661.
Desgrez, A. 685.
Divers, E. 662.
Eitner, P. 696.
Farnsteiner, K. 694.
Girard, A. 691.
Gley, E. 685.
Guichard, M. 662. 663.
Haager, E. 672.
Haga, T. 662.
Hanuš, J. 692.
Harding, E. 674.
Hittorf, W. 659.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. Nr. 12. 19. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Wilhelm Vaubel, *Über das Verhältnis zwischen Reaktionsvermögen und Konzentration der Schwefelsäure.* Dafs nicht ausschliefslich die *Ionenkonzentration*, sondern auch andere Verhältnisse für die Rkk. eines Elektrolyts in Betracht kommen, beweist das Verhalten der *Schwefelsäure*, bei der sich bestimmte Rkk. durch die Ggw. gewisser Hydrate besser erklären lassen, als durch die Menge der freien Ionen. *Rosindulin* liefert nicht mit reiner Schwefelsäure die charakteristische grüne Färbung, sondern eine braune Färbung, die durch Verdünnen mit W. plötzlich in Grün umschlägt, bei einem Gehalt von 95,2% H_2SO_4 (= $18H_2SO_4 + 5H_2O$). Der Farbenwechsel beim Verdünnen der schwefelsauren Lsg. des *Safranins* von Blau in Rot steht nicht in einem Verhältnis zur Leitfähigkeit, ebensowenig bei Salzsäure; das Verhältnis der Grammäquivalente beider SS. bei gleicher Färbung nähert sich mit abnehmender Konzentration der Einheit:

Farbe	H_2SO_4		HCl		$^1/_2 H_2SO_4 : HCl$
	Prozente	$K.$	Prozente	$K.$	
Reinblau . . .	53,51	$4550 \cdot 10^{-8}$	—	—	—
Blauviolett . . .	41,82	$6100 \cdot 10^{-8}$	25,41	$6650 \cdot 10^{-8}$	0,854 : 0,699
Blaurotviolett . .	37,76	$6500 \cdot 10^{-8}$	21,89	$6950 \cdot 10^{-8}$	0,700 : 0,600
Rotviolett . . .	24,75	$6710 \cdot 10^{-8}$	16,5	$6680 \cdot 10^{-8}$	0,505 : 0,452
Neutrallackmusfarben	18,46	$5900 \cdot 10^{-8}$	14,52	$6444 \cdot 10^{-8}$	0,377 : 0,398

Es zeigt sich, dafs Lagg. gleicher Leitfähigkeit sogar bei derselben S. nicht die gleiche Wirkung haben.

Natriumthiosulfat wird von verd. Schwefelsäure in SO_2 und S gespalten; bei Anwendung einer S. von 84,1% und stärker tritt nebenbei die Entw. von H_2S ein (81,4% = $H_2SO_4 \cdot H_2O$). Es spricht also auch hier neben der Ionenkonzentration die Individualität der S. mit. (J. pr. Chem. [2] **62**. 141—44. 31/7. Darmstadt. Techn. Hochschule.) Rassow.

Ch. Maurain, *Eigenschaften magnetischer Niederschläge, erzeugt innerhalb eines magnetischen Feldes.* Eisen- und Nickelniederschläge wurden durch Elektrolyse in einem Gefäfs erzeugt, das sich innerhalb einer magnetisierenden Spule befand, durch welche während der Niederschlagsbildung ein elektrischer Strom floís. Vf. fand den so erregten Magnetismus auf den elektrolytisch erzeugten Schichten sehr bedeutend und abhängig von der Stärke des magnetischen Feldes. Einer Verminderung der Feldstärke geht eine Abnahme dieses Magnetismus parallel. Vf. verspricht schliefslich im Anschlufs an seine Verss., auf die Resultate von Beetz (Pogg. Ann. **101**. 107—21) in einer späteren Mitteilung zurückzukommen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 410—13. [13/8.*].) Sommerfeldt.

Paul Vieille, *Die Fortpflanzung von Explosionserscheinungen u. die Bedeutung der Diskontinuitäten bei denselben.* Explosionswellen werden auf zwei verschiedene Weisen erklärt, erstens als ein aus rein adiabatischen Erschütterungen bestehendem Vorgange, ähnlich dem Schall; wobei es schwer verständlich ist, daſs diese Wellen sich sehr oft schneller als der Schall fortpflanzen. Diese Schwierigkeit umgeht eine zweite Erklärungsweise DUHEMS, nach der für Explosionserscheinungen Druck und Temperatur nicht als die einzigen unabhängigen Variabelen bei thermodynamischen Schlüssen zu betrachten sind. Die Abhandlung bietet im übrigen ein rein physikalisches Interesse. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 413—16. [13/8.*].) SOMMERF.

G. Levi, *Beitrag zum Studium der Dissociation in kolloidalen Lösungen.* Schon von anderen Forschern ist festgestellt worden, daſs die Reaktionsgeschwindigkeit u. ebenso die Diffusionsgeschwindigkeit in kolloidalen Lagg. die gleiche ist wie in W. Vf. benutzte als Kolloide käufliche Gelatine, käufliches Agar-Agar und Kieselsäure, die ganz rein durch Zers. von Kalisilikat mittels Salzsäure und durch Dialyse bis zur vollständigen Entfernung der Salzsäure erhalten wurde. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit nach KOHLRAUSCH, der Gefrierpunktserniedrigung nach BECKMANN und der Zuckerinversionsgeschwindigkeit mittels Salzsäure ergaben für die Lagg. in W. und für die in den Kolloiden die gleichen Werte. Es folgt daraus, daſs sich die Dissociation in kolloidalen Lsgg. in der gleichen Weise und im gleichen Grade wie in wss. Lsgg. vollzieht. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 64 bis 70. 1/8. [April.] Padua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Arthur Kendrick, *Die Überführungszahl von Schwefelsäuregemischen aus Messungen am Bleiakkumulator.* Gegenüber früheren, nicht gut übereinstimmenden Verss. anderer Autoren, die Überführungszahl der H-Ionen in Schwefelsäure zu ermitteln, giebt Vf. hierfür einen neuen, auf der Theorie der Konzentrationsketten begründeten Weg an, der ihn zu folgenden Formeln führt: Wenn die Elektrizitätsmenge $2F$ (= 2·96540 Coulombs) durch eine aus Bleielektroden in verd. Schwefelsäure zusammengesetzte Konzentrationskette geschickt wird, so besteht für die elektromotorische Kraft ds_1 der Kette die Gleichung:

$$ds_1/dc = -RT/2\ n c d\ln p/dc,$$

wo R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, p die Dampfspannung für letztere und c die Konzentration bedeutet. Entsprechend folgt für eine H_2-Konzentrationskette (mit der elektromotorischen Kraft ds_h):

$$ds_h/dc = -RT/2(1-n)d\ln p/dc,$$

und für eine solche mit PbO_2-Elektroden (bei der elektromotorischen Kraft ds_2):

$$ds_2/dc = -RT/2[(2-n)n + 2]d\ln p/dc.$$

Durch Kombination dieser Gleichungen folgen leicht die zur Berechnung der Gröſsen n dienenden Beziehungen:

$n = ds_1/ds_h + ds_1$; $n = [ds_2 - 2ds_h(c+1)/c](ds_2 - ds_h)$ und endlich:

$$n = [2ds_1(c+1)/c]/(ds_1 + ds_2).$$

Vf. giebt eine sehr ausführliche Tabelle seiner nach Ermittelung der Gröſsen ds_1, ds_2, ds_h berechneten n-Werte, sowie derjenigen aus früheren Beobachtungen folgenden. Die Verss. sollen mit anderen, insbesondere Hg-Elektroden, vom Vf. fortgesetzt werden, da ihm Akkumulatorplatten für vorliegenden Zweck nicht die vollkommensten Elektroden zu sein scheinen. (Z. f. Elektrochemie **7**. 52—56. 2/8. Göttingen. Physikochem. Univ.-Lab. SOMMERFELDT.

W. Hittorf, *Über die Passivität der Metalle.* Die von FARADAY gemachte Annahme, daſs die Passivität, die *Eisen* in konz. Salpetersäurelsgg. annimmt, auf der B. eines dünnen Oxydhäutchens beruht, läſst sich nicht länger aufrecht erhalten. Im Anschluſs an die Verss. über die Inaktivität des Chroms (Z. physik. Ch. **25**. 729; **30**. 481; C. **98**. I. 920; **99**. II. 334; **1900**. I. 95) hat der Vf. die Ursache der Passivität des Eisens aufzuklären gesucht. Eisen giebt in Natriumnitratlsg. gegen Platin in Chromsäure einen Strom, dessen Anode es ist. Ist der Widerstand des Stromkreises klein, so sinken Spannung und Strom sehr schnell. Öffnet man den Strom, so nimmt das Eisen schneller als Chrom den aktiven Zustand an, so daſs die elektromotorische Kraft von weniger als 0,1 Volt in 20 Minuten auf den ursprünglichen Wert 1,82 Volt steigt. Langsamer erfolgt die Rückkehr des Eisens aus dem passiven Zustande, wenn der Kurzschluſs, der das Eisen passiv gemacht hatte, von langer Dauer war. Da alle Oxyde des Eisens in der neutralen Lsg. des Nitrats unl. sind, können sie nicht die Ursache der Passivität sein, da diese sonst nicht von selbst verschwinden würde. Leichter als durch den Eigenstrom wird Eisen passiv, wenn es zur Anode eines von einer fremden elektromotorischen Kraft herrührenden starken Stromes gemacht wird. Es entwickelt sich dann am Eisen Sauerstoff wie an einem Edelmetall. Beim Eintauchen des Eisens in neutrales Kupfer- oder Silbernitrat wird es ebenfalls passiv u. fällt die Metalle unterhalb des Kp. nicht. Nur wenn die Lsg. salpetersauer ist, tritt Fällung ein, die aber auch in diesem Falle dadurch verhindert werden kann, daſs man das Eisen zur Anode einer fremden Stromquelle macht. Berührung mit einem unedleren Metall, wie Al, Zn, Cd, aktives Eisen, nicht aber mit gasförmigem Wasserstoff, macht das Eisen aktiv. Chromsaure und essigsaure Salze machen das Eisen, das als Lösungselektrode eines eigenen oder fremden Stromes eingetaucht wird, noch schneller passiv, als die Nitrate. In neutralen Sulfaten sinkt die Spannung des gegen Platin in Chromsäure geschalteten Eisens bei Stromschluſs nur wenig; es bildet sich beständig Ferrosulfat. Nur wenn das Eisen als Anode einer Säule von 33 Elementen eingetaucht wird, wird es auch in Sulfatlsg. passiv und entwickelt Sauerstoff, ohne sich zu lösen. Leitet man den äuſseren Strom aber erst durch, nachdem das Eisen schon eingetaucht war, so tritt keine Passivität, sondern Auflösung des Eisens ein. Die Chlorate verhalten sich ähnlich den Sulfaten.

Von den freien SS. macht bekanntlich Salpetersäure von D. über 1,38 das Eisen passiv. Indessen ist die Passivität nicht so stark, noch so dauernd, wie bei den oben beschriebenen Verss. In Salpetersäure von D. 1,2 kann Eisen noch durch einen Strom von 33 Thermoelementen passiviert werden. In verd. Schwefelsäure u. Phosphorsäure sind hierzu 60 Elemente nötig, Chromsäure verhält sich wie Salpetersäure. Freie Alkalien machen Eisen durch den eigenen Strom schnell passiv. Cyanide geben dem Eisen nur eine vorübergehende Passivität. — Angelaufenes Eisen ist nicht passiv, sondern hat zunächst beim Eintauchen in Nitratlsg. eine elektromotorische Kraft, die von der des blanken Eisens wenig verschieden ist, aber durch den eigenen oder einen fremden Strom sinkt. Es stimmt das durch Erhitzen mit einer Oxydschicht bedeckte Eisen also ganz mit dem angelaufenen Chrom überein, und daraus folgt, daſs der passive Zustand nicht von einer Oxydschicht bedingt sein kann.

Eisen wird schwerer passiv als Chrom. Schwerer als Eisen wird *Nickel* passiv. Die verschiedenen Stoffe zeigen etwa die gleiche Reihenfolge in der Fähigkeit, die Passivität des Nickels hervorzurufen, wie beim Eisen. Noch schwerer passiv als Nickel wird *Kobalt*. Chrom wird schon durch bloſse stromlose Berührung mit elektrisch neutralen Oxydationsmitteln passiv. Die Reihenfolge der Wirksamkeit ist freies Chlor, freies Brom, Salpetersäure, Chromsäure, freies Jod. Beim Eisen bewirkt nur die freie Salpetersäure ohne Strom Passivität. Freier Sauerstoff ist ohne Wirkung. Zwischen Eisen, Nickel u. Kobalt einerseits, dem Chrom andererseits besteht

der Unterschied, daſs, wenn eine äuſsere elektromotorische Kraft angelegt wird, die ersteren Metalle als Anoden passiv werden, während sich die ungeladenen Anionen an ihnen abscheiden, während am Chrom nicht die Abscheidung von freiem Chlor, Sauerstoff etc., sondern die B. von Chromsäure erfolgt. Nur wenn die Anionen — Jod, Rhodan, Ferro- und Ferricyan — unter Mitwirkung des Chroms das W. nicht zu zersetzen vermögen, verhält sich Chrom wie die drei übrigen Metalle. Gewisse Analogien mit den genannten Metallen zeigen Silber u. Blei, bei denen aber B. von Superoxyden erfolgt. (Z. physik. Ch. **34**. 385—402. 17/8. Münster.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

Georges Claude, *Über die Extraktion des Sauerstoffs aus der Luft durch Lösung bei niederer Temperatur*. Bei dem groſsen Interesse, welches die Beschaffung von billigem Sauerstoff für die Technik besitzt, hat Vf. Verss. zur Gewinnung von Sauerstoff oder wenigstens von sauerstoffreicher Luft, welche für manche Zwecke genügen würde, auf physikalischem Wege unternommen. Zunächst wurde das bekannte Verf., welches auf der verschiedenen Löslichkeit des O u. N in Fll. beruht, benutzt und die Löslichkeit von O und N in A., Ä., Aceton, Chlf., Methyläther, Petroleum, Bzn., flüssigem Chlor etc. ermittelt. Die Resultate dieser Versuchsreihe entsprachen den Erwartungen nicht, so daſs diese Verss. aufgegeben wurden. Über die in andere Richtung gehenden Unterss. wird der Vf. später berichten. Bei den bisher unternommenen Studien ergab sich als wichtigstes Resultat, daſs für verschiedene Lösungsmittel die Löslichkeit von O und N fast gleich ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 447—50. [20/8.*].) HESSE.

A. Peratoner und **G. Oddo**, *Über die Elektrolyse der Stickstoffwasserstoffsäure*. Vff. verweisen SZARVASY (J. Chem. Soc. London **77**. 603; C. **1900**. I. 465. 1219) auf ihre im Jahre 1895 unternommenen Verss. über die Zers. einiger Triazotüre (Gaz. chim. ital. **25**. II. 13; C. **95**. II. 864). Daſs SZARVASY bei der Elektrolyse der freien Stickstoffwasserstoffsäure, sowie ihres Natriumsalzes weniger als die theoretische Menge Stickstoff erhielt, führen Vff. auf die B. sekundärer Rkk. zurück. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 95—96. 1/8. [12/6.] Palermo.) ROTH.

G. Carrara u. **G. B. Vespignani**, *Über die Energie einiger Metallhydrate, hergeleitet aus der Hydrolyse ihrer Salze*. (Vgl. LEY, Z. physik. Ch. **30**. 193; C. **99**. II. 1011 u. BRUNER, Z. physik. Ch. **32**. 133; C. **1900**. I. 532.) Aus ihren Unterss. über die Hydrolyse der Sufate und die Basizität, resp. Acidität der betreffenden Metallhydrate — bezüglich der Einzelheiten muſs auf die Originalarbeit selbst verwiesen werden — ziehen Vff. folgende Schlüsse: I. Die basische Energie der Metallhydrate entspricht der Stellung der betreffenden Metalle im periodischen System. So nimmt die basische Energie ab vom Mg zum Zn zum Cd. — II. Entgegen der bisherigen Annahme (vgl. z. B. SCHNEIDER, LIEBIG's Ann. **257**. 359) ist das Aluminiumhydrat eine energischere Base als das Ferrihydrat. — III. Das basische Eisenchlorid ist stark hydrolysiert, das entsprechende Sulfat sehr wenig, aber immer noch mehr als das basische Aluminiumsulfat. — IV. Auch bei Ggw. von viel überschüssigem KOH bildet das Aluminiumhydrat nur das Monokaliumaluminat. Etwa entstehende Di- oder Trikaliumaluminate sind zur Hälfte oder $^2/_3$ hydrolysiert. — V. Das amphotere Aluminiumhydrat zeigt sich mehr als energische Base wie als S. Der Grad der Hydrolyse des Aluminiumsulfats ist 14-mal kleiner, als der des Aluminats. — VI. Bleioxyd u. Zinkoxyd bilden beim Auflösen in überschüssigem, aber nicht übermäſsig konz. Kalihydrat Monokaliumplumbat, Pb(OK)(OH), bezw. Di-

kaliumzinksalz, $Zn(OK)_2$. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 35—63. 1/8. [März.] Padua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Frau Curie, *Über die Atomgewichte des radiumhaltigen Bariums.* (Vgl. S. 524.) Verfasserin hat durch Fraktionierung in der früher (C. r. d. l'Acad. des science **129**. 760; C. **1900**. I. 4) beschriebenen Weise schliefslich ein fast reines Chlorradium erhalten, das nur Spuren von Barium enthielt, allerdings nicht in genügender Menge, um es zu einer Atomgewichtsbestimmung benutzen zu können. Dazu dienten 0,4 g eines etwas weniger radiumreichen Chlorbariums in wasserfreiem Zustande, u. zum Vergleich wurde noch reines Chlorbarium, einmal in Krystallform, sowie in wasserfreiem Zustande untersucht. Beide Salze verlieren beim einstündigen Erhitzen auf 130° vollständig ihr Krystallw., und auch bei längerem Erhitzen, selbst auf 150°, nehmen sie nicht mehr an Gewicht ab. Dagegen erleidet sehr radiumreiches, radiferes Chlorbarium — ein trockenes Prod. anscheinend erst mehrere Tage nach seiner Bereitung — besonders in feuchter Luft unter Steigerung seiner Radioaktivität, eine sichtbare Veränderung in Farbe und Aussehen unter Entw. eines Geruchs analog dem von Eau de Javelle. — Das reine Chlorbarium ergab als Atomgewicht für reines Barium die Zahl 138,0, das radifere Chlorbarium für radiumhaltiges Barium die Zahlen 174,1 und 173,6. Danach ist das Atomgewicht des Radiums höher als 174 anzunehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 382—84. 6/8. École municipale de Phys. et de Chim. industr.) ROTH.

Eug. Demarçay, *Über einige neue Spektren von seltenen Erden.* Das bisher wenig bekannte *Terbiumperoxyd* ist anscheinend ebenso dunkel gefärbt, wie das Praseodymperoxyd. In dem Spektrum verschiedener Terbinerden hat der Vf. einige Strahlen bemerkt, die dem Terbium anzugehören scheinen. Ferner hat Vf. neben den Strahlen des von LECOQ DE BOISBAUDRAN als $Z\delta$ bezeichneten Elementes (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 709; C. **96**. I. 15) noch andere neue Elemente beobachtet, die er vorläufig mit Γ, Δ (identisch (?) mit dem $Z\gamma$ von LECOQ DE BOISBAUDRAN), Ω u. Θ benennt. Die folgende Tabelle enthält die vom Vf. bestimmten Wellenlängen für diese Elemente:

Element	λ	Stärke	Element	λ	Stärke
Γ	3704,3	10	Δ	4212,6	11
	3703,2	11		4195,5	6
	3676,7	12		4187,3	9
	3568,4	10		3978,6	6
	3561,7	12		3945,0	10
	3540,2	11		3595,0	6
	3523,4	10		3550,0	5
	3508,5	12		3531,3	11
Ω	3967,9	—	Θ	4008,2	—
	3930,9	—		3906,5	—

(C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 387—89. 6/8.) ROTH.

Daniel Berthelot, *Über die Siedepunkte des Zinks und des Kadmiums.* Vf. hat nach der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 831; **126**. 473; C. **95**. I. 1051; **98**. I. 601) von ihm angegebenen Interferenzmethode die KpKp. von möglichst reinem Zink und Kadmium bestimmt. Vf. fand als Mittel von fünf Bestimmungen für Zink die Zahl 920°, die, gegenüber den älteren Bestimmungen von BECQUEREL, 1863, DEVILLE und TROOST, 1880 und 1882, von VIOLLE, 1882, von BARUS, 1889, etwa

um 10° zu niedrig, mit den neueren Bestimmungen von HOLBORN und DAY, 1899, u. von CALLENDAR, 1899, die 920, bezw. 916° gefunden haben, gut übereinstimmt. — Für Kadmium giebt der Vf. als Mittel von drei Verss. die Zahl 778° an, während BECQUEREL als Kp. 746°, CARNELLEY 763—772°, DEVILLE und TROOST 815° bezeichnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 380—82. 6/8.) ROTH.

J. H. Kastle u. W. A. Beatty, *Über den Einfluſs oxydierender Mittel auf die Reduktion des Quecksilberchlorids durch Oxalsäure.* Die Reduktion des *Quecksilberchlorids* durch *Oxalsäure* ist innerhalb gewisser Temperaturen der Belichtung proportional; der Vers., die hierbei unveränderte Oxalsäure mit *Permanganat* zu messen, mislang vollständig, weil schon eine Spur $KMnO_4$ eine rapide Abscheidung von Merkurochlorid bewirkte. Vff. versuchten, die Grenze der Beschleunigung dieser Reduktion bei Zusatz von oxydierenden Mitteln festzustellen. Ein Vorvers. zeigte, daſs ein Tropfen $\frac{n}{100}$ $KMnO_4$ auf 15 ccm Fl. (10 ccm Ammoniumoxalat von 4% u. 5 ccm Quecksilberchlorid von 5% wurden bei jedem Vers. verwendet) die Menge des Merkurochlorids verachtfacht, und daſs nur Hg_2Cl_2 sich abscheidet. Die untere Grenze des Einflusses von Permanganat wurde mit 1 Tropfen $\frac{n}{160\,000}$ $KMnO_4$ = 0,000 000 009 75 g erreicht; die Beschleunigung war am gröſsten im direkten Sonnenlicht, im zerstreuten Licht deutlich, im Dunkeln sehr stark vermindert. Freie Schwefel-, Salz- und Salpetersäure hindern die Beschleunigung nachweisbar. *Eisenchlorid* beschleunigt die Reduktion des $HgCl_2$ durch Ammoniumoxalat, wenn auch nicht so stark wie $KMnO_4$; die untere Grenze liegt hier bei 1 Tropfen $\frac{n}{8000}$ $FeCl_3$ = 0,000 001 g. Beschleunigend wirken ferner die Oxydationsmittel: Eisenalaun, Goldchlorid, Platinchlorid, Thalliumchlorid, Chromalaun, Urannitrat, Jodsäure, bromsaures Kalium, Ammoniumpersulfat, Chlorwasser u. a.; andere, wie Chromsäure, gelbes und rotes Kaliumchromat, verlangsamen die Rk.

Die Reduktion von Thalliumchlorid durch Ammoniumoxalat verläuft gleichfalls im Sonnenlicht schnell:

$$TlCl_3 + (NH_4)_2C_2O_4 = TlCl + 2NH_4Cl + 2CO_2.$$

Auch hier erfolgt durch 1 Tropfen $\frac{n}{20}$ $FeCl_3$ und $\frac{n}{100}$ $KMnO_4$ eine beträchtliche Beschleunigung.

Die Erklärung für diese Vorgänge finden Vff. mit LOTHAR MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 3058) in einer abwechselnden Reduktion und Oxydation des Katalysators. — KASTLE hat kürzlich das Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd bei der Oxydation von Oxalsäure durch Permanganat im Sonnenlicht beobachtet (vergl. MANCHOT, C. **1900**. I. 152 u. ENGLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1090; C. **1900**. I. 1151); wie weit diese Thatsache die oben geschilderten Vorgänge beeinfluſst, bleibt zu entscheiden. (Amer. Chem. J. **24**. 182—88. August. [Mai.] Lexington. State College of Kentucky.) RASSOW.

E. Divers u. T. Haga, *Die Zersetzung von Hydroxyamidosulfaten durch Kupfersulfat.* (J. Chem. Soc. London **77**. 978—84. — C. **1900**. II. 365.) POSNER.

Marcel Guichard, *Über das blaue Molybdänoxyd.* (Vgl. MARCHETTI, Z. anorg. Ch. **19**. 391; C. **99**. I. 663.) Nach den eingehenden Unterss. des Vf.'s ist das blaue Molybdänoxyd ein Molybdat des Molybdändioxyds der Formel $MoO_2 \cdot 4MoO_3 \cdot 6H_2O$, zeigt also die ihm von BERZELIUS (POGG. Ann. **6**. 380) zugeschriebene Zus. Seine zahlreichen Bildungsweisen lassen sich auf folgende drei Methoden zurück-

führen: a. Vereinigung von Molybdändi- und -trioxyd bei Ggw. von W. — b. Reduktion des Trioxyds auf feuchtem Wege und — c. Oxydation des Dioxyds. Man verfährt danach entweder in der Weise, daſs man Molybdänsäureanhydrid in W. in Berührung mit reduziertem, metallischem Molybdän läſst, nach mehreren Tagen die erhaltene blaue Lsg. abfiltriert und von neuem, gegen Luft geschützt, mehrere Tage mit überschüssigem Metall behandelt. Oder man fällt nach RAMMELSBERG (POGG. Ann. **127**. 281) das in HCl gel. Dioxyd mittels in HCl gel. Ammoniummolybdat, wäscht den entstandenen blauen Nd. mit einer gesättigten Kochsalzlsg., unterwirft ihn mehrere Tage der Dialyse u. verdampft die von fremdem Salze dadurch befreite blaue Lsg. im Vakuum oder im Wasserstoffstrom. In gröſserer Menge gewinnt man das blaue Molybdänoxyd, wenn man in der Kälte eine im Überschuſs vorhandene salzsaure Lsg. von Molybdändioxyd mit einer salzsauren Lsg. von Ammoniummolybdat fällt, den blauen Nd. sorgfältig bis zur völligen Entfernung der HCl in einer CO_2-Atmosphäre wäscht und im Vakuum über Schwefelsäure oder besser noch im Wasserbade mittels eines trockenen Wasserstoffstromes trocknet. — Die Analyse des blauen Molybdänoxyds gelingt leicht sowohl in Lsg. des Oxyds, wie im festen Zustande. Im ersteren Fall oxydiert man ein bestimmtes Volum der Lsg. mit HNO_3, ermittelt die entstandene Molybdänsäure, ihren Gehalt an Molybdän, und stellt andererseits mittels Kaliumpermanganat die Menge Sauerstoff fest, die zur Oxydation des blauen Oxyds erforderlich ist. Man erfährt so das Gewicht des ursprünglich in der blauen Lsg. an das Metall gebundenen Sauerstoffs. Das feste blaue Molybdänoxyd wird einfach zur Bestimmung des Molybdäns im trockenen Luftstrome verbrannt, das gebildete Molybdäntrioxyd gewogen und ebenso das entwickelte und aufgefangene W. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 389—92. 6/8. Lab. von MOISSAN.)

ROTH.

Marcel Guichard, *Eigenschaften des blauen Molybdänoxyds.* Das blaue Molybdänoxyd, $Mo_8O_{14} \cdot 6H_2O$, ist ein nicht hygroskopisches, kolloidales Pulver, D. 3,6 bei 18°. Sll. in W., liefert beim Eindampfen einen sirupdicken, sich mehr u. mehr verfestigenden Rückstand, letzterer ist in W. langsam l. bei Zimmertemperatur, ll. bei 50°, l. in A. bei 95°, unl. in Ä., Bzl., CS_2, Chlf., Terpentinöl. Verliert unter Farbenänderung sein Krystallwasser bei 100°, ein inhomogenes Gemisch von Mo-Säureanhydrid und Mo-Dioxyd hinterlassend. H_2 macht aus ihm Mo frei, Cl_2 liefert MoO_2Cl_2. NH_3-Gas (trocken!) bildet aus dem blauen Oxyd ein Gemenge von Dioxyd und Trioxyd, bei höheren Temperaturen reduziert es unter Molybdänabscheidung. Einige SS. wirken auf das blaue Oxyd nicht ein (z. B. Essigsäure), dagegen alkal. Lsgg. Mit HCl bildet sich ein interessanter Gleichgewichtszustand aus, den Vf. genauer zu untersuchen verspricht. Er neigt der Ansicht zu, daſs das sogenannte blaue Oxyd in Wirklichkeit ein Molybdat ist, und daſs die fünf scheinbaren wasserfreien Oxyde des Mo sich auf nur zwei reduzieren, nämlich MoO_2 und MoO_3. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 419—21. [13/8.*].)

SOMMERFELDT.

U. Antony und **A. Lucchesi**, *Beitrag zum Studium des Ruthens und seiner Verbindungen.* III. Mitteilung. (Vgl. Gaz. chim. ital. **29**. I. 312; II. 82; C. **99**. II. 472. 643.) Darst. von Ruthenodithionat durch Einw. von Schwefligsäureanhydrid auf Ruthensulfat, $Ru(SO_4)_2$. Blaues Ruthenisulfit, $Ru_2(SO_3)_3$. (Vgl. Gaz. chim. ital. **28**. II. 139; C. **98**. II. 962.) Das Ruthen tritt im zwei-, drei- und vierwertigen Zustande auf, und empfehlen Vff., seine Derivate dementsprechend als *Rutheno-*, *Rutheni-* und *Ruthensalze* zu bezeichnen. Das eingehende Studium der Umwandlung von Ruthensulfat, $Ru(SO_4)_2$, in Ruthenodithionat, RuS_2O_6, die von einem Farbenumschlag von Rot über Violett u. Blau in Hellgelb begleitet ist, ergab, daſs diese Rk. ganz analog wie beim Ferrisulfat (vgl. ANTONY

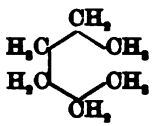
u. Manasse, Gaz. chim. ital. **29**. I. 483; C. **99**. II. 516) verläuft, d. h. intermediär bildet sich *Ruthenisulfit*, $Ru_2(SO_3)_3$, entsprechend den Gleichungen:

$$2Ru(SO_4)_3 + 4SO_2 + 5H_2O = Ru_2(SO_3)_3 + 5H_2SO_4,$$
$$Ru_2(SO_3)_3 + H_2SO_4 = 2RuS_2O_6 + H_2O.$$

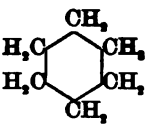
Im Gegensatz zum Ferrisulfit, das nur bei niederer Temperatur entsteht, ist das Ruthenisulfit auch bei höheren Temperaturen beständig. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 71—76. 6/8. Pisa. Allgem. chem. Univ.-Lab.) Roth.

Organische Chemie.

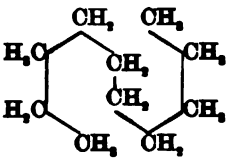
F. Krafft, *Über Konfiguration und Systematik der aliphatischen Verbindungen.* Die von Kekulé bei der Aufstellung der Theorie der aromatischen Verbb. konstruierte klaffende Schlucht zwischen *aliphatischen* und *aromatischen Körpern* ist schon in den 60er Jahren mehrfach überbrückt worden (Aceton ⟶ Mesitylen; Acetylen ⟶ Benzol). Für die Veranschaulichung der aromatischen (ringförmigen) Gebilde bedient man sich seit Kekulé kugel- oder tetraëderförmiger Modelle; benutzt man diese auch für aliphatische Ketten, so kommt man zu Zickzacklinien oder wahrscheinlicher offenen Ringgebilden, welche die nahe physikalische und chemische Verwandtschaft aliphatischer und hydroaromatischer Körper deutlich hervortreten lassen:



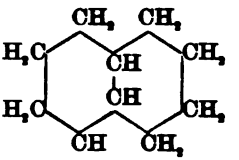
n-Hexan, Kp. 71°.



Hexamethylen, Kp. 79°.



n-Dekan, Kp. 173°.



Dekahydronaphtalin, Kp. 177°.

Um die Einordnung aller Kohlenstoffverbb. in eine grofse Kondensationsreihe zu begründen, genügt das Prinzip der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs nicht; wesentlich ist für das Zustandekommen der Konfigurationen die starke Anziehung der C-Atome für einander (gröfser als bei jedem anderen Element), die sich auch in dem geringen Atomvolum des Kohlenstoffs dokumentiert. Dies hat Petrenko-Kritschenko (S. 28) übersehen; die freie Beweglichkeit der Glieder des Kohlenstoffkerns wird nicht nur durch die mit ihm verbundenen Radikale, sondern hauptsächlich durch die starke gegenseitige Anziehung der Atome beeinflufst. Dieser Einfluís macht sich linear innerhalb der Kette geltend; er ist gröfser bei dem Atom 4 als bei 5, und bei 5 gröfser als bei 6; nebenher wirken die sich nähernden Glieder einer Kette aufeinander wie diejenigen zweier getrennter Molekûle. „Durch genetische Beziehungen, chemisches Verhalten und physikalische Eigenschaften werden die Grenzglieder der beiden Klassen (aliphatische u. aromatische Verbb.) so innig miteinander verknüpft, als befänden sie sich in derselben Klasse." (J. pr. Chem. [2] **62**. 75—82. 31/7. [Juni.] Heidelberg.) Rassow.

L. Perdrix, *Oxydation der zweibasischen Säuren der Fettreihe durch saures*

Kaliumpermanganat. Vf. hat die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 945; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 100; C. **97**. I. 25. 362) für primäre, sekundäre Alkoholgruppen etc. angegebenen Oxydationsgleichungen noch für tertiäre Alkoholgruppen etc. erweitern können u. ist zu folgendem Ergebnis gelangt: Wenn in das Molekül kein Alkoholradikal (CH_3, C_2H_5 etc.) eintritt, vollzieht sich die Oxydation mit saurem Kaliumpermanganat bei allen untersuchten Verbb. nach der Natur der einzelnen Molekülgruppen gemäfs folgenden Gleichungen:

$$CH_2OH + 2O = 0{,}5CO_2 + 0.5CH_2O_2 + H_2O,$$
$$CHOH + O = CH_2O_2,$$
$$COH + 1{,}5O = CO_2 + 0{,}5H_2O,$$
$$COOH + 0{,}5O = CO_2 + 0{,}5H_2O,$$

$$CHO + 1{,}5O = CO_2 + 0{,}5H_2O,$$
$$CO + O = CO_2,$$
$$CH_2 + 2O = CH_2O_2,$$
$$CH + 2O = 0{,}5CO_2 + 0{,}5CH_2O_2.$$
$$C + 2O = CO_2.$$

Diese allgemeine Regel fand ihre Bestätigung durch das experimentelle Verfolgen der Oxydation: a. Bei den die Gruppe CO enthaltenden Körpern. Untersucht wurden: *Lävulose*, *Inulin*, *Mesoxalsäure*, *Acetondicarbonsäure* u. *Brenztraubensäure*. Diese Körper werden, mit Ausnahme der Brenztraubensäure, genau entsprechend den in ihnen enthaltenen Gruppen oxydiert, die Acetondicarbonsäure z. B. nach der Gleichung:

$$COOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH + 6O = 3CO_2 + 2CH_2O_2 + H_2O.$$

Bei der Brenztraubensäure ist die Rk. etwas komplizierter, indem, wie bei der ihr nahestehenden Milchsäure, statt Ameisensäure Essigsäure entsteht nach der Gleichung:

$$C_3H_4O_3 + O = CO_2 + C_2H_4O_2.$$

Vf. hebt noch hervor, dafs die von ihm benutzte Brenztraubensäure immer gröfsere Mengen Essigsäure enthielt, die immer vor dem Vers. ermittelt werden mufsten. — b. Bei den die Gruppe CH_2 enthaltenden Körpern, wie z. B. der *Itakonsäure*. Dieselbe oxydiert sich gemäfs der Gleichung:

$$C_5H_6O_4 + 7O = 3CO_2 + 2CH_2O_2 + H_2O,$$

enthält danach im Gegensatz zu ihren Isomeren, der *Mesakon-* und *Citrakonsäure*, keine CH_2-Gruppe, vielmehr zwei CH_2-Gruppen. Von den zwei möglichen Formeln (I. und II.) kommt ihr nach ihrem Verhalten bei der Elektrolyse die letztere

I. $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C(COOH) \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot COOH$

(II.) zu. — c. Bei den die Gruppe COH enthaltenden Körpern, wie z. B. bei der *Citronensäure*. Die Oxydation verlief unter den gewählten Versuchsbedingungen gemäfs der Gleichung:

$$C_6H_8O_7 + 7O = 4CO_2 + 2CH_2O_2 + 2H_2O.$$

d. Bei den die Gruppe CH enthaltenden Körpern. Die Oxydationsgleichungen wurden experimentell in voller Übereinstimmung mit der Theorie gefunden *α.* für die *Fumar-* und *Maleïnsäure* zu:

$$C_4H_4O_4 + 5O = 3CO_2 + CH_2O_2 + H_2O$$

und *β.* für die *Akonitsäure* zu:

$$C_6H_6O_6 + 7{,}5O = 4{,}5CO_2 + 1{,}5CH_2O_2 + 1{,}5H_2O.$$

Im Gegensatz zur Oxal- und Malonsäure wird, wie Vf. schon früher gezeigt hat,

die *Bernsteinsäure* von saurem Kaliumpermanganat nur wenig angegriffen. Ebenso verhalten sich ihre höheren Homologen *n-Brenzweinsäure*, *n-Adipinsäure*, *n-Pimelinsäure* und *n-Suberonsäure*. Dieser spezifische Widerstand der n. zweibasischen Fettsäuren wird verständlich, wenn man sie, gemäfs ihren Synthesen, als Kondensationsprodd. n., höchst widerstandsfähiger einbasischer SS. betrachtet.

Zweibasische Fettsäuren, die ein Alkoholradikal (CH_2, C_2H_4 etc.) enthalten. Falls das Alkyl an eine CH-Gruppe gebunden ist, oxydiert sich die Gruppe $\equiv$RCH gemäfs der Gleichung:

$$\equiv RCH + 2O = R \cdot COOH.$$

So giebt die *Isobernsteinsäure* entsprechend dem Schema:

$$COOH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH + 3O = 2CO_2 + CH_3 \cdot COOH + H_2O$$

Essigsäure, die *Äthylmalonsäure*, $COOH \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$, in gleicher Weise *Propionsäure*. Diese Regel gilt auch für kompliziertere Körper, z. B. für *Laktid*, das nach der Gleichung:

$$C_6H_8O_4 + 4O = 2CO_2 + 2C_3H_4O_2$$

2 Mol. Essigsäure bildet. Während bei den oben genannten Verbb. die Oxydation zunächst schnell, dann langsam vor sich geht, ist es bei der Brenzweinsäure umgekehrt der Fall. Als Derivat der Bernsteinsäure setzt diese S. der Oxydation einen gewissen Widerstand entgegen; die Oxydation verläuft jedoch gemäfs der Regel folgendermafsen:

$$COOH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH + 5O = 2CO_2 + CH_4O_2 + C_2H_4O_2 + H_2O.$$

Alkyle, die nicht an eine CH-Gruppe gebunden sind, bleiben, selbst wenn sie in Seitenketten stehen, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat u. Schwefelsäure unangegriffen. So werden von der *Citrakon-* u. *Mesakonsäure* die Gruppen C, CH und COOH in der gewöhnlichen Weise oxydiert, die Gruppe CH_3 bleibt mit dem oberen Carboxyl zusammen unter B. einer nicht oxydierbaren, einbasischen Fettsäure, wie es die Gleichung zum Ausdruck bringt:

$$C_5H_6O_4 + 4{,}5O = 2{,}5CO_2 + 0{,}5CH_2O_2 + C_2H_4O_2 + 0{,}5H_2O.$$

(Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 645—60. 5/8.) ROTH.

P. Petit, *Über die Saccharifizierungsdextrine*. Durch Saccharifizieren eines Stärkekleisters bei 50, 60 und 70° durch Anwendung von 1,5 g Diastase auf 100 g Mehl wurden je nach der Temperatur verschiedenartige Substanzen (Δ_{50}, Δ_{60} und Δ_{70}) gewonnen:

	Δ_{50}	Δ_{60}	Δ_{70}
Reduktionsvermögen (in Maltose) . . .	16,4%	16,7%	15,5%
Glucoseäquivalent	98,8 „	99,0 „	99,4 „
α_D	162,5 „	199,8 „	190,5 „

Beim Erschöpfen mit absol. sd. A. im SOXHLET'schen App. erwiesen sich Δ_{50} und Δ_{60} wenig verschieden, dagegen Δ_{70} abweichend. Die kryoskopischen Bestimmungen ergeben für Δ_{50}: 1078—1113, für Δ_{60}: 1309—1311, für Δ_{70}: 692—654. Diese Zahlen sind sehr viel niedriger, als man bisher für Saccharifizierungsdextrine annahm. — Vf. untersuchte noch eingehender die Einw. von gefällter Diastase auf diese Dextrine unter Anwendung derselben Diastaseproben, welche aber unter verschiedenen Bedingungen aufbewahrt und mehr oder weniger alt waren. Es ergaben

sich hierbei je nach dem Alter etc. der Diastase verschiedene Resultate. Den Resultaten der Einw. von Diastasen auf die Dextrine kann also keine Wichtigkeit beigelegt werden, da die angewandte Diastase chemisch nicht bestimmt werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 453—55. [20/8.*].) HESSE.

Adolf Jolles, *Beiträge zur Kenntnis der Purinbasen.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1246. 2119. — C. **1900**. I. 1246; II. 431.) RASSOW.

R. Locquin, *Einwirkung von Hexamethylentetramin auf Ester der Chlor- und Bromessigsäuren.* In analoger Weise wie DELÉPINE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 290; C. **97**. I. 539. 745) hat Vf. auf *Hexamethylentetramin*, in seiner fünffachen Gewichtsmenge Chlf. suspendiert, die berechnete Menge *Methylchloracetat* wirken lassen. Das dabei entstehende *Additionsprod.* wurde nach dem Waschen mit Chlf. und Trocknen im Vakuum in farblosen Krystallen der Zus. $(CH_2)_6N_4 \cdot CH_2ClCO_2CH_3 + H_2O$, F. 141°, sll. in W., sl. in A., unl. in Ä., Chlf., erhalten. In entsprechender Weise ließ sich durch Einw. von *Äthylbromacetat* auf *Hexamethylentetramin* die *Verbindung* $(CH_2)_6N_4 \cdot CH_2BrCO_2C_2H_5$, kleine farblose Krystalle, F. 172—173°, gewinnen, die ebensowenig, wie das Methylchloracetatprod., durch Umkrystallisieren aus A. rein erhalten werden konnte. Beim vorsichtigen Eintragen des fein gepulverten Bromacetatderivates in überschüssigen, mit HCl gesättigten A. hinterblieben nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen NH_4Cl, Abdestillieren des A. und des entstandenen Diäthylformals nach dem Eindampfen und Umkrystallisieren aus A. in nicht ganz reinem Zustande weiße Nadeln vom *Chlorhydrat* des *Glykokoläthylesters*, die bei 146° schm. Glatter verlief die Rk. bei der Zers. des Additonsprod. mittels A. und Bromwasserstoffsäure, wobei das bisher unbekannte *Bromhydrat* des *Glykokoläthylesters*, lange, farblose Nadeln, F. 166°, allerdings auch nicht ganz rein, erhalten wurde. — Die Additionsprodd. von Hexamethylentetramin mit Methylchloracetat, resp. Äthylbromacetat werden von sd. A. in das *Hexamethylentetraminchlorhydrat*, resp. *bromhydrat* verwandelt. Diese beiden Salze schm. bei langsamem Erhitzen mittels H_2SO_4 im Kapillarrohr bei 188—189° unter Zers., bei raschem Erhitzen im Quecksilberbade bei 215—220°. In alkoh. Lsg. hatte daher auch HARTUNG (J. pr. Chem. [2] **46**. 3) bei der Einw. von Äthylchloracetat auf das Hexamethylentetramin statt des erwarteten Additionsprod. Hexamethylentetraminchlorhydrat erhalten; das weiter von ihm beschriebene Kondensationsprod. der Formel $C_{14}H_{25}N_8ClO$ hat Vf. bis jetzt nicht dabei gewinnen können. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 660—63. 5/8. Nancy. Chem. Inst.) ROTH.

G. Bruni und **P. Berti**, *Über das kryoskopische Verhalten der in Ameisensäure gelösten Nitroderivate.* (Gaz. chim. ital. **30**. II. 76—83. — C. **1900**. I. 1258.) ROTH.

Fréd. Swarts, *Über einige Fluorderivate des Toluols.* (II. Mitteilung.) (Vgl. Bull. Acad. roy. Belgique [3] **35**. 375; C. **98**. II. 26.) Bei der Einw. von 2 Mol. Antimonfluorür auf 3 Mol. Benzotrichlorid entsteht bei gewöhnlicher Temperatur in allerdings sehr langsamer Rk., aber mit fast theoretischer Ausbeute *Difluorchlortoluol*, Kp. 142,5°. Daneben bilden sich noch geringe Mengen von *Trifluor-* u. *Dichlorfluortoluol*, $C_6H_5CCl_2F$, Kp. 178—180°; in der Wärme entsteht, wie früher berichtet, als Hauptprod. das Trifluorderivat, während das Dichlorfluortoluol anscheinend in größeren Mengen bei Temperaturen unter 10° erhalten wird. Das Difluorchlortoluol wird durch W. beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 150°, sowie beim Kochen am Rückflußkühler, ja schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen (hydrolysiert) unter B. von Benzoësäure, HCl und HF. Bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure liefert es bei 0° unter teilweiser Zers. und B. von m-Nitrobenzoësäure *Difluorchlornitrotoluol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CF_2Cl$, farblose Fl., Kp. 230°, unl. in

W., D_{15}. 1,4638, D_{21}. 1,4555. Refraktionsindex 1,5043 bei 21°. Dieser Körper ist sehr beständig gegen W., sowie gegen Salpetersäure. — Die Nitrierung des Difluorchlortoluols gelingt mit besserer Ausbeute und unter B. nur geringer Mengen von m-Nitrobenzoësäure bei Anwendung eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und Phosphorsäureanhydrid. — Rauchende H_2SO_4 zerstört das Difluorchlortoluol; Natriumamalgam reduziert es in alkoh. Lsg. in sehr langsamer Rk. zu *Difluortoluol*, $C_6H_5CHF_2$, das nicht ganz frei von unverändertem Difluorchlortoluol erhalten werden konnte. Das Difluortoluol, farblose Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 133,5°, wird von w. konz. H_2SO_4, sowie auch von W. bei 200° in Benzaldehyd und HF gespalten. — Bei der Einw. von Natriumalkoholat und ebenso, allerdings langsamer, bei der Einw. von absolutem A. auf Difluorchlortoluol treten als Reaktionsprodukte auf: *Äthyläther*, *Benzoësäureäthylester*, *Chloräthyl*, *HF*, *HCl und Chlor-*, *resp. Fluornatrium*. — Das *Dichlorfluortoluol*, farblose Fl. von stechendem Geruch, D_{11}. 1,3138, Refraktionsindex α_D = 1,5180, wird durch w. konz. H_2SO_4, sowie durch sd. Wasser zers., liefert bei der Nitrierung mit einem Gemisch von Salpetersäure und Phosphorsäureanhydrid *Dichlorfluornitrotoluol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2F$, fast farblose Fl., Kp. 260°, D_{18}. 1,408, die, von W. nur wenig angegriffen, von sd. HNO_3, D. 1,50, in Nitrobenzoësäure verwandelt wird. — Als Ergebnis seiner Arbeit hebt Vf. hervor, daſs durch die Substitution von Fluor durch Chlor in der Gruppe CF_3 ihre Beständigkeit bedeutend vermindert wird. Das Chlor läſst sich durch Hydroxyl ersetzen, und die dadurch entstehenden Verbb., die OH und F an einem Kohlenstoffatom enthalten, spalten leicht HF ab. — Die folgende Tabelle enthält die KpKp. der entsprechenden Chlor- und Fluorderivate, und weist Vf. darauf hin, daſs die Differenz der KpKp. unter 44° liegt, d. h. weniger, als bei den entsprechenden Kohlenwasserstoffen der Fettreihe beträgt:

Chlorderivate	Kp. Grade	Fluorderivate	Kp. Grade	Differenz. Grade
$C_6H_5CCl_3$	213—214	$C_6H_5CCl_2F$	178	35—36
$C_6H_5CCl_2F$	178	$C_6H_5CClF_2$	142,6	35,4
$C_6H_5CClF_2$	142,6	$C_6H_5CF_3$	103,5	39,1
$C_6H_4(NO_2)(CFCl_2)$	260	$C_6H_4(NO_2)(CClF_2)$	230,5	29,5
$C_6H_4(NO_2)(CClF_2)$	230,5	$C_6H_4(NO_2)(CF_3)$	201,5	29
$C_6H_5CCl_2H$	206	$C_6H_5CF_2H$	133,5	2 × 35,3

(Bull. Acad. roy. Belgique **1900**. 414—31. 7/8. [1/5.] Gent. Univ.) ROTH.

Theodor Curtius, *Zur Reduktion der aromatischen Aldazine* (*Synthese der Benzylhydrazine*, $R \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$). Die früheren Arbeiten des Vf.'s mit JAY und mit QUEDENFELDT (J. pr. Chem. [2] **39**. 47; **58**. 369; C. **89**. I. 216; **99**. I. 267) ergaben als Reduktionsprodd. des *Benzalazins* in alkal. Fl. Benzylamin u. Dibenzylhydrazin. In Gemeinschaft mit PFROPFE, HAGER, HARDING, SPRENGER u. a. hat Vf. jetzt festgestellt, daſs aus Benzalazin und seinen alkylierten Derivaten, $R \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot R$, je nach den Bedingungen erhalten werden: A. In saurer Lösung (Zinkstaub und Eg.): *Dialkylamine* und *Alkylamine*:

$$RCH : N \cdot N : CH \cdot R + 3H_2 = (R \cdot CH_2 \cdot)_2NH + NH_3,$$
$$RCH : N \cdot N : CH \cdot R + 3H_2 = 2R \cdot CH_2 \cdot NH_2.$$

B. In alkal. Lösung: *Hydrazone* und *s-Dialkylhydrazine*:

$$R \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot R + H_2 = R \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot R,$$
$$R \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot R + 2H_2 = R \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot R.$$

Aliphatische Azoverbb., $R \cdot CH_2 \cdot N : N \cdot CH_2 \cdot R$, entstehen nicht. Die *sekun-*

dären Benzylaminbasen sind feste, niedrigschmelzende Substanzen, die in W. wl. Nitrate und Nitrite geben; die letzteren gehen beim Kochen in *Nitrosamine*, $(RCH_2\cdot)_2N\cdot NO$, über; diese sollen zu asymmetrischen sekundären *Benzylhydrazinen*, $(R\cdot CH_2)_2N\cdot NH_2$, reduziert werden. Die Chlorhydrate der Dibenzylamine sind in W. weniger l., als die der primären Amine; die Salze und Derivate krystallisieren gut. Die *Benzalbenzylhydrazone*, $R\cdot CH_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot R$, sind gut krystallisierend, aber leicht oxydierbar; sie liefern wohlcharakterisierte Pikrate; gegen Mineralsäuren sind sie sehr empfindlich; nur das salzsaure Benzalbenzylhydrazon ist bis jetzt gewonnen (von CURTIUS, JAY und QUEDENFELD als salzsaures s-Dibenzylhydrazin beschrieben); sie geben beständige Acetyl-, Benzoyl- und Nitrosylverbb.; die letzteren krystallisieren schön und werden durch Mineralsäuren unter B. von salpetrigen S. gespalten. Bei der Hydrolyse geben die Hydrazone quantitativ primäre Benzylhydrazine u. Aldehyde:

$$R\cdot CH_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot R + H_2O = R\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH_2 + R\cdot CHO.$$

Die *primären Benzylhydrazine*, $R\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH_2$, sind niedrigschmelzende, nicht hygroskopische Verbb., im Vakuum destillierbar, gegen Oxydation sehr empfindlich; entwickeln schon an der Luft allmählich Stickstoff; durch h. Mineralsäuren werden sie in Hydrazinsalz und Benzylalkohol gespalten. Sie geben mit SS. gut krystallisierende in W. l. Salze, die den Phenylhydrazinsalzen analog reagieren.

Die *Hydrazone* werden durch HgO oxydiert zu *Hydrotetrazonen*:

$$\begin{matrix} R\cdot CH_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot R \\ R\cdot CH_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot O \end{matrix} + O = \begin{matrix} R\cdot CH_2\cdot N\cdot N:CH\cdot R \\ R\cdot CH_2\cdot \overset{|}{N}\cdot N:CH\cdot R \end{matrix} + H_2O,$$

(das von CURTIUS und QUEDENFELD beschriebene Oxydationsprod. ist ein solches Tetrazon); durch weitere Oxydation entstehen die Aldazine zurück:

$$\begin{matrix} R\cdot CH_2\cdot N\cdot N:CH\cdot R \\ R\cdot CH_2\cdot \overset{|}{N}\cdot N:CH\cdot R \end{matrix} + O = 2R\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot R.$$

Durch Mineralsäuren zerfallen die Hydrotetrazone in Aldazine, $R\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot R$, und Hydrazone, $R\cdot CH_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot R$.

Die *s-Dialkylhydrazine*, $R\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH\cdot CH_2\cdot R$, sind fest und krystallinisch; gegen Luft sehr empfindlich; sie schmelzen niedriger als die Hydrazone; geben hochschmelzende, in W. wl. Chlorhydrate. Die Wasserstoffatome der beiden Imidgruppen werden stets durch zwei Acetyl-, Benzoyl-, Nitrosylgruppen ersetzt. Die festen Dinitrosodialkylhydrazine spalten beim Erwärmen eine NO-Gruppe ab und liefern Nitrosohydrazone:

$$R\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot R = R\cdot CH_2N(NO)\cdot N:CH\cdot R + NOH.$$

Dieser Übergang in Hydrazone zeigt sich auch bei der Behandlung mit Pikrinsäure u. sogar mit Salzsäure, wenn kein Reduktionsmittel zugegen ist. Die s-Dialkylhydrazine zerfallen durch sd. Mineralsäuren in Alkohole u. Diammoniumsalz; durch Oxydation liefern sie Hydrotetrazone und dann Aldazine.

Bei der von DARAPSKY wiederholten Unters. der Reduktionsprodd. des Benzalazins ergab sich, daſs das früher als s-Dibenzylhydrazin beschriebene Prod. faktisch Benzalbenzylhydrazon, $R\cdot CH_2\cdot N\cdot N:CH\cdot R$, ist; das wirkliche s-Dibenzylhydrazin entsteht bei energischer Reduktion sehr glatt.

Experimentelles. *Reduktion von Benzalazin mit Natriumamalgam. Benzalbenzylhydrazon*, $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5CH_2\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ (früher als s-Dibenzylhydrazin beschrieben). B. Aus Benzalazin durch nicht stark überschüssiges Natriumamalgam (5%ig.) in sd. A.; beim Versetzen mit W. und Abkühlen scheidet sich Benzalbenzylhydrazon in Blättern ab. Wird durch sd. Salzsäure zu Benzaldehyd u. salzsaurem

Benzylhydrazin gespalten; die Zers. verläuft vollständig, wenn man den Aldehyd abdestillieren läßt; kocht man unter Rückfluß, so scheidet sich salzsaures *Benzalbenzylhydrazon*, $C_{14}H_{14}N_2 \cdot HCl$, in Krystallen vom F. 153° ab. Pikrinsaures Benzalbenzylhydrazin, $C_{20}H_{17}N_5O_7 = C_{14}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$. — *Acetylbenzalbenzylhydrazin*, $C_{16}H_{16}N_2O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. — *Benzoylbenzalhydrazin*, $C_{21}H_{18}N_2O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(COC_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. — *Nitrosobenzalbenzylhydrazin*, $C_{14}H_{13}N_3O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot N : CH : CH \cdot C_6H_5$. Sind als Dibenzylhydrazinderivate a. a. O. beschrieben. *Dibenzaldibenzylhydrazotetrazon*:

$$C_{28}H_{26}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \cdot N : CH \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \cdot N : CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}.$$

s-Dibenzylhydrazin, $C_{14}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Findet sich in den Mutterlaugen des Benzalbenzylhydrazons und läßt sich aus ihnen durch Eindampfen mit Salzsäure gewinnen. Darst. Aus Benzalazin durch stark überschüssiges 4%ig. Natriumamalgam bei 20-stündigem Kochen; durch Versetzen mit W. u. konz. Salzsäure scheidet man das Chlorhydrat ab, das durch Kali zers. wird. Blättchen aus verd. A. F. ca. 47°. In A. und Ä. sll. Wandelt sich an der Luft binnen kurzem in eine gelbe zähe Masse um; verschmiert auch im Vakuum. $C_{14}H_{16}N_2 \cdot HCl$; glänzende Blättchen aus W. oder A. F. 220—225°. — *Diacetyldibenzylhydrazin*, $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(COCH_3) \cdot N(COCH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus der Base durch sd. Essigsäureanhydrid. Prismen aus A. F. 117—118°. — *Dibenzoyldibenzylhydrazin*, $C_{28}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus dem Chlorhydrat durch Benzoylchlorid (in Bzl.-Lsg.) und calcinierte Soda. Feine, wollige Nädelchen aus Bzl. F. 164°. — *Dinitrosodibenzylhydrazin*, $C_{14}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. B. Aus dem Chlorhydrat durch $NaNO_2$ und Salzsäure bei 0°. Gelbe Krystallmasse. F. 35—40°. Spaltet beim Behandeln mit Lösungsmitteln oder für sich beim Erhitzen rote Dämpfe ab und giebt Nitrosobenzalbenzylhydrazon, $C_{14}H_{13}N_3O$. F. 89°.

Benzylhydrazin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$. B. Beim Destillieren von Benzalbenzylhydrazin mit verd. Salzsäure und Wasserdampf; Eindampfen der zurückbleibenden Lsg. im Vakuum. Zerlegen des aus A. umkrystallisierten Chlorhydrats durch Kali. Öl. Kp_{20}. 135°. In W. zl. Riecht dem Benzalhydrazin, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH_2$, ähnlich. Zers. sich unter N_2-Entw. Reagiert wie Phenylhydrazin. $C_7H_{10}N_2 \cdot HCl$; prachtvolle, glänzende Blätter aus A., bei langsamem Verdunsten zentimeterlange, dicke Prismen. F. 111°. In W. sll., in k. A. wl., in Ä. unl. — *Benzalbenzylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. B. Aus dem Chlorhydrat durch Benzaldehyd und wss. Natriumacetat. Sehr unbeständige, große, glänzende Blätter aus A. F. 65°. — *o-Oxybenzalbenzylhydrazon*, $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4OH$. B. Aus dem Chlorhydrat durch Salicylaldehyd u. Natriumacetat. Schwach gelbe Blättchen aus verd. A. F. 90°. Beständiger als die Benzalverb. — *Brenztraubensäurebenzylhydrazon*, $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$. B. Aus Benzylhydrazinacetat u. wss. Brenztraubensäure. Derbe, luftbeständige, weiße Prismen, aus verd. A. F. 104°. — *Benzylsemicarbazid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus dem Chlorhydrat mit wss. Kaliumcyanat beim Erwärmen. Krystalle aus verd. A. F. ca. 135°. — *Benzylphenylthiosemicarbazid*, $C_{14}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$. B. Aus Benzylhydrazin und Phenylsenföl. Blättchen aus A. F. ca. 116°. — *Dibenzoylbenzylhydrazin*, $C_{21}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N_2H(COC_6H_5)_2$. B. Aus salzsaurem Benzylhydrazin durch Benzoylchlorid (in Bzl.) u. Natriumcarbonat beim Kochen. Prismen aus verd. A. F. 148°. — Benzylhydrazin wird bei langem Kochen mit Salzsäure in Hydrazin und Benzylalkohol gespalten, welch letzterer durch die Salzsäure in *Benzylchlorid* übergeht und als solches abdestilliert. Auf andere Weise bereiteter Benzylalkohol zeigte dasselbe Verh.

Dibenzylamin, $C_{14}H_{15}N = (C_6H_5 \cdot CH_2-)_2NH$, entsteht aus Benzalzin beim Erhitzen mit Zinkstaub und Eg. Nachgewiesen als Chlorhydrat, Nadeln; F. 255,5°. Benzylamin war nicht aufzufinden.

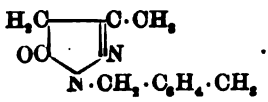
Untersuchungen über 4-Methylbenzaldazin, $C^4H_3 \cdot C_6H_4 \cdot C^1H:N \cdot N:C^1H \cdot C_6H_4 \cdot C^4H_3$ (mitbearbeitet von **A. Pfropfe**). I. Reduktion in saurer Lösung. *4-Methyldibenzylamin*, $C_{15}H_{17}N = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot)_2NH$. B. Aus 4-Methylbenzalazin mit Zinkstaub und Eg. in sd. A.; isoliert durch das Chlorhydrat, das mit Kali zerlegt wird. Ausbeute 30—40%. Prächtig derbe, lang tafelförmige Krystalle. F. 32,5°. Kp_{12}. 192—193°. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck spaltet sich NH_3 ab. $C_{15}H_{17}N \cdot HCl$; schöne atlasglänzende Blättchen aus A.; F. 270°; in h. W. zwl. $(C_{15}H_{17}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$; schwach gelbrote Blättchen. F. 188°. $C_{15}H_{17}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$; aus der alkoh. Lsg. des Chlorhydrats durch wss. Sublimatlsg gefällt; grofse, zentimeterlange Spiefse aus A. F. 112°. $C_{15}H_{17}N \cdot HNO_3$; weifse Täfelchen; F. 213°; in W. wl. $(C_{15}H_{17}N)_2 \cdot H_2SO_4$; Nadeln; F. 199°; in W. ll. $C_{15}H_{17}N \cdot HNO_2$; aus der wss. Lsg. des Chlorhydrats durch $NaNO_2$; flimmernde Blättchen aus A.; F. 145°; liefert bei längerem Erwärmen das Nitrosamin. Pikrat, $C_{15}H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$; aus dem Amin in A. durch Pikrinsäure; rote, derbe Tafeln aus Lg. F. 153°. — *4-Methyldibenzylaminnitrosamin*, $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot NO$. B. Aus dem Nitrit beim Digerieren der wss. Lsg. auf dem Wasserbad. Farblose Nadeln. F. 52°. In organischen Mitteln ll., in k. W. unl. Giebt die LIEBERMANN'sche Rk. in der Kälte. — II. Reduktion in alkal. Lösung. *4-Methylbenzal-4-methylbenzylhydrazon*, $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus 4-Methylbenzalazin beim Kochen mit dem $1^1/_2$fachen der nötigen Menge Natriumamalgam in A. Schöne, den Anthracenkrystallen ähnliche, grofse Tafeln. F. 101°. In h. Ä., Bzl., A. ll. Beim Kochen mit W. entsteht ein Öl und Geruch nach p-Toluylaldehyd. Verschmiert beim Aufbewahren. Reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht. Pikrat, $C_{16}H_{18}N \cdot C_6H_3O_7N_3$; B. in alkoh. Lsg.; goldgelbe Nadeln. F. 132°. *Acetyl-4-methylbenzal-4-methylbenzylhydrazon*, $C_{18}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Durch Acetanhydrid in A. Derbe Blättchen aus A. F. 95°. — *Benzoyl-4-methylbenzal-4-methylbenzylhydrazon*, $C_{23}H_{22}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus dem Hydrazon durch Benzoylchlorid in A. Feine Nadeln aus A. F. 130,5°. — *Nitroso-4-benzal-4-methylbenzylhydrazon*, $C_{16}H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus dem Hydrazon durch $NaNO_2$ und Eg. in A.; fällt durch W. zuerst ölig. Schöne, gelbe Nadeln aus A. F. 111°. Giebt die LIEBERMANN'sche Rk. Verd. Salzsäure spaltet beim Erwärmen in salpetrige S. und p-Toluylaldehyd. — *4-Methyldibenzal-4-methyldibenzylhydrotetrazon*:

$$C_{32}H_{34}N_4 = \begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$$

B. Durch HgO in sd. A. Feine, äufserst leichte Nadeln. F. 163°. Alkoh. h. Salzsäure liefert 4-Methylbenzaldazin; wss. konz. Salzsäure daneben auch p-Toluylaldehyd. — *s-4-Methyldibenzylhydrazin*, $C_{16}H_{20}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus 4-Methylbenzal-4-methylbenzylhydrazin oder 4-Methylbenzalazin durch überschüssiges Natriumamalgam in sd. A.; Ausbeute quantitativ; Isolierung durch das in W. wl. Chlorhydrat, das mit Kali zerlegt wird. Prächtige, schwach gelbe Krystalle aus A. F. 67°. In Aceton, Ä., CS_2 ll., in A. l. $C_{16}H_{20}N_2 \cdot HCl$; feine, farblose glänzende Nadeln; F. 236°; in A. ll.; in 3000 Tln. sd. W. l. Bei der Einw. von salpetriger S. und von Pikrinsäure entstehen die betreffenden Derivate des 4-Methylbenzal-4-methylbenzylhydrazons. — *Diacetyl-4-methyldibenzylhydrazin*, $C_{20}H_{24}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(COCH_3) \cdot N(COCH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Durch Acetanhydrid auf dem Wasserbad. Feine, farblose Nadeln aus A. F. 112°. — *4-Methylbenzyl-*

hydrazin, $C_9H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$. B. Aus 4-Methylbenzal-4-methylbenzylhydrazin bei der Dest. mit verd. Salzsäure und Wasserdampf; der Rückstand scheidet beim Einengen das Chlorhydrat ab. $C_9H_{12}N_2 \cdot HCl$; farblose, prächtig glänzende Blättchen aus A. F. 152°. Reduziert FEHLING'sche Lsg. und ammoniakalische Silberlsg. in der Kälte. Giebt mit Natriumnitrit erst gelbe Flocken (Nitrosamin?) dann ein süßlich riechendes Öl (Azoimid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N_3$). Durch p-Tolylaldehyd bildet sich in Ggw. von Natriumacetat das Hydrazon zurück.

Unterss. über 4-Methylbenzylhydrazin (mitbearbeitet von G. **Sprenger**). *4-Methylbenzylhydrazin*, $C_9H_{12}N_2$. B. Aus dem Chlorhydrat durch Kali; erstarrt nach der Darst. strahlig krystallinische M. F. 40—41°. Kp_{15}. 135°. Riecht aminartig und zers. sich. Pikrat, $C_9H_{12}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$; gelbe Nadeln aus der wss. Lsg. des Chlorhydrats durch Überschichten mit ath. Pikrinsäurelsg. F. 144°. — Die Verbb. mit Aldehyden und Ketonen sind zum Teil sehr zersetzlich. — *o-Oxybenzal-4-methylbenzylhydrazon*, $C_{15}H_{16}ON_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus dem Chlorhydrat durch Salicylaldehyd u. Natriumacetat. Prächtig schimmernde, gelbe Blättchen aus A. F. 105°. Ziemlich beständig. — *p-Methoxybenzal-4-methylbenzylhydrazon*, $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Schneeweiße Blättchen aus A. F. ca. 112°. Binnen kurzem zers. — *Chloral-4-methylbenzylhydrazon*, $C_{10}H_{11}N_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Mikr. Nädelchen aus verd. A. F. 88°. — *Brenztraubensäure-4-methylbenzylhydrazon*, $C_{11}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$. Breite, glänzende Blätter aus A. F. 77—78°. Ziemlich beständig. — *4-Methylbenzylsemicarbazid*, $C_9H_{13}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus dem Chlorhydrat durch Kaliumcyanat in wss. Lsg. Schöne, weiße Blättchen aus verd. A. F. ca. 142°. — *4-Methylbenzylphenylthiosemicarbazid*, $C_{15}H_{17}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus dem Chlorhydrat und Phenylsenföl in alkoh. Lsg. durch Natron. Große, glänzende Blätter aus verd. A. F. 132—133°. — *1-p-Methylbenzyl-3-methyl-5-pyrazolon*, $C_{12}H_{14}ON_2 =$



B. Aus 4-Methylbenzylhydrazin und Acetessigester im Ölbad bei 130° als rotbraune, zähflüssige M., die mit Ä. erstarrt. F. 154—155°. — *Dibenzoyl-4-methylbenzylhydrazin*, $C_{22}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N_2H \cdot (CO \cdot C_6H_5)_2$. B. Nach SCHOTTEN-BAUMANN. Schöne Nadeln aus A. F. 165°. — 4-Methylbenzylhydrazin wird beim Dest. mit verd. Mineralsäuren gespalten in Hydrazin und 4-Methylbenzylalkohol, der bei Verwendung von Schwefelsäure verharzt, mit Salzsäure als Chlorid übergeht. — *4-Methylbenzylchlorid*, $C_8H_9Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$. B. Auch aus 4-Methylbenzylalkohol allein durch Dest. mit Salzsäure. Kp_{20}. 90°. Giebt mit Phtalimidkalium bei 180—200° *4-Methylbenzylphtalimid*, $C_{16}H_{13}O_2N$. Lange, weiße Nadeln aus verd. A. F. 116—117°.

Untersuchungen über 2,4-Dimethylbenzaldazin (mitbearbeitet von E. **Haager**). *2,4-Dimethylbenzaldazin*, $C_{18}H_{20}N_2 = (CH_3)_2^{2,4} \cdot C_6H_3 \cdot C^1H : N \cdot N : C^1H \cdot C_6H_3(CH_3)_2^{2,4}$. B. Aus 2,4-Dimethylbenzaldehyd (gewonnen nach GATTERMANN aus m-Xylol) und Hydrazinsulfat beim Stehen in wss. Lsg. unter Umschütteln. Prächtige, derbe Krystalle aus A. F. 118°. Unzers. und mit tiefgelber Farbe in konz. Schwefelsäure löslich. $C_{18}H_{20}N_2 \cdot HCl$; Darstellung in äther. Lsg. durch HCl; kleine, glänzend gelbe Nadeln aus A. F. 178—179° unter Zers. — I. Reduktion in saurer Lösung. 2,4-Dimethylbenzaldazin giebt mit Zinkstaub u. Eg. in sd. A. 2,4-Dimethyldibenzylamin (25—30%) und 2,4-Dimethylbenzylamin (50%) neben 2,4-Dimethylbenzaldehyd und NH_3. Salzsaures *2,4-Dimethylbenzylamin*, $C_9H_{13}N \cdot HCl$; glänzend weiße Blättchen aus A. F. 212°; in W. und A. all.; in A. unl. — *2,4-Dimethyldibenzylamin*, $C_{18}H_{23}N = [(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2]_2NH$. B. Aus dem Chlorhydrat durch Kali. Gelbstichige M.; erstarrt bei 28,5°. Kp_{14}. 217—218°. In organischen Mitteln all., in W. unl. $C_{18}H_{23}N \cdot Cl$; schöne, wie Glaswolle aussehende,

farblose Nadeln aus W.; F. 226—227°; in k. W. und Ä. unl., in A. l. $(C_{18}H_{22}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$; rotbraune Krystalle aus A.; F. 188° unter Zers. $(C_{18}H_{22}N)_2 \cdot H_2HgCl_4$; prachtvolle, schön ausgebildete Krystalle aus A. F. 157°. $C_{18}H_{22}N \cdot HNO_3$; grofse, weifse Tafeln; F. 211° unter Zers.; in h. W. swl., in A. l. $C_{18}H_{22}N \cdot HNO_2$; kleine, farblose, breite Nadeln aus A. F. 147°; in trockenem Zustand sogar bei 100° beständig; giebt die LIEBERMANN'sche Rk. sofort. Pikrat, $C_{18}H_{22}N \cdot C_6H_3O_7N_3$; undeutliche, schwefelgelbe Krystalle aus A. F. 142—143°. — *Nitroso-2,4-dimethyldibenzylamin*, $C_{18}H_{22}ON_2 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2]_2N \cdot NO$. B. Aus dem Nitrit beim Digerieren der konz. alkoh. Lsg. auf dem Wasserbad. Kleine, körnige, schwach gelbliche Krystalle aus A. F. 73°. Giebt die LIEBERMANN'sche Rk. erst beim Erwärmen. — II. Reduktion in alkalischer Lösung. *2,4-Dimethylbenzaldazin* giebt mit der für 4 Atome H berechneten Menge Natriumamalgam in sd. A. beim Erkalten der Lsg. *2,4-Dimethylbenzal-2,4-dimethylbenzylhydrazon*, $C_{18}H_{22}N_2 = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (40—50%), die Mutterlauge beim Eindampfen mit Salzsäure salzsaures *2,4-Dimethyldibenzylhydrazin* (50%). Das Hydrazon krystallisiert aus A. in diamantglänzenden Nadeln oder kugelig aggregierten Büscheln. F. 77 bis 78°. In W. unl., in A. und Ä. ll., in Bzl. und Eg. sll. Zers. sich auch im Vakuum in kurzer Zeit; gegen Alkalien ziemlich beständig, gegen SS. sehr empfindlich. Pikrat, $C_{18}H_{22}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, schöne, gelbe Nadeln aus A.; F. 127—128°. — *Acetyl-2,4-dimethylbenzal-2,4-dimethylbenzylhydrazon*, $C_{20}H_{24}ON_2 = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot N(COCH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. B. Beim Eindampfen mit Essigsäureanhydrid. Lange, haarförmige Nadeln aus A. F. 137,5°. — *Benzoyl-2,4-dimethylbenzal-2,4-dimethylbenzylhydrazon*, $C_{25}H_{26}ON_2 = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot N(COC_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2$. B. Durch Benzoylchlorid beim Eindampfen. Schneeweifse, filzige Nadeln aus A. F. 136°. — *Nitroso-2,4-dimethylbenzal-2,4-dimethylbenzylhydrazon*, $C_{18}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. B. durch $NaNO_2$ und Essigsäure in alkoh. Lsg. Prachtvolle Büschel langer, glänzend gelber Nadeln aus A. F. 68°. Giebt die LIEBERMANN'sche Rk. — *2,4-Dimethyldibenzal-2,4-dimethyldibenzylhydrotetrazon*, $C_{36}H_{42}N_4 = \begin{matrix}(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot N \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \\ | \\ (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot N \cdot N : CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2\end{matrix}$. Bildung. Aus dem Hydrazon durch HgO in sd. A. Schwach gelbstichige, glänzende Körner aus A. F. 137—138° unter Zers. Beim Kochen mit verd. Salzsäure wird Aldehyd abgespalten. Zeigt die BÜLOW'sche Rk. mit konz. Schwefelsäure.

s-2,4-Dimethyldibenzylhydrazin, $C_{18}H_{24}N_2 = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. B. s. oben; das Chlorhydrat wird durch Kali zerlegt. Schöne, lange, weifse Nadeln aus A., F. 58,5°. In A. und Eg. ll., in Ä., Lg., Bzl., CS_2 sll. An der Luft einige Tage, in Kohlensäureatmosphäre dauernd haltbar. Beim Kochen mit Salzsäure wird Hydrazin abgespalten. $C_{18}H_{24}N_2 \cdot HCl$; prächtig glänzende, lange, schneeweifse Nadeln; F. 200°; in 3000 Tln. sd. W. l. — *s-Diacetyl-2,4-dimethyldibenzylhydrazin*, $C_{22}H_{28}O_2N_2 = [(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot N(COCH_3)—]_2$. B. Aus dem Chlorhydrat durch sd. Essigsäureanhydrid. Kleine, farblose Blättchen aus A. F. 125°. Das Hydrazin giebt mit $NaNO_2$ u. Eg. Nitrosodimethylbenzaldimethylbenzylhydrazon, F. 68°; durch HgO in sd. A. erhält man s-2,4-Dimethyldibenzal-2,4-dimethyldibenzylhydrotetrazon und 2,4-Dimethylbenzalazin.

2,4-Dimethylbenzylhydrazin, $C_9H_{14}N_2 = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$. Chlorhydrat, $C_9H_{14}N_2 \cdot HCl$, B. aus 2,4-Dimethylbenzal-2,4-dimethylbenzylhydrazon durch Salzsäure und Dest. mit Wasserdampf unter Abspaltung von 2,4-Dimethylbenzaldehyd; Eindampfen der rückständigen Lsg. im Vakuum. Lange, schneeweifse, prächtig glänzende Nadeln aus A. F. 170—171°. In W., A., Eg. sll., in Bzl., Lg., Ä., CS_2 unl. Reduziert ammoniakal. Silberlsg. u. FEHLING'sche Lsg. — *Benzal-2,4-dimethylbenzylhydrazon*, $C_{16}H_{18}N_2 = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. B. Aus dem Hydrazin u. Benzaldehyd. Kurze, breite, schöne Nadeln aus A. F. 92—93°. Ziemlich beständig.

Untersuchungen über 2,4,5-Trimethylbenzaldazin (mitbearbeitet von **E. Harding**). *2,4,5-Trimethylbenzal-2,4,5-trimethylbenzylhydrazon*, $C_{20}H_{26}N_2$ = $(CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. B. Trimethylbenzaldehyd (nach GATTERMANN aus Pseudocumol gewonnen) wird mit Hydrazin zu Trimethylbenzalazin vereinigt und dieses durch Natriumamalgam in sd. A. gelinde reduziert. Prachtvoll seidenglänzende, unbeständige Nadeln aus A. F. 134°. Pikrat, $C_{20}H_{26}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, prachtvolle, gelbe Nadeln aus Ä. F. 169°. — *Acetyl-2,4,5-trimethylbenzal-2,4,5-trimethylbenzylhydrazon*, $C_{22}H_{28}ON_2$ = $(CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3)_3$. B. Aus dem Hydrazon durch Acetanhydrid in sd. A. Schöne, lange, feine, weiße Nadeln aus A. F. 184°. — *Benzoyl-2,4,5-trimethylbenzal-2,4,5-trimethylbenzylhydrazon*, $C_{27}H_{30}ON_2$ = $(CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. B. Durch Benzoylchlorid in A. Schöne, lange, weiße Nadeln aus A. F. 187°. — *Nitroso-2,4,5-trimethylbenzal-2,4,5-trimethylbenzylhydrazon*, $C_{20}H_{25}ON_3$ = $(CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. B. Durch $NaNO_2$ und Eg. in A. Große, glänzende, gelbe Nadeln aus A. F. 118°.

s-2,4,5-Trimethyldibenzylhydrazin, $C_{20}H_{28}N_2$ = $[(CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot NH-]_2$. B. Aus dem Hydrazon oder Trimethylbenzalazin durch überschüssiges Natriumamalgam; Abscheidung als Chlorhydrat, das durch alkoh. Kali zerlegt wird. Weiße, rhombische, sehr unbeständige Krystalle aus A. F. 128°. Liefert mit salpetriger S. und Pikrinsäure die Derivate des Hydrazons. $C_{20}H_{28}N_2 \cdot HCl$, haarförmige, lange Nadeln aus A. F. 170—171°; in W. swl.

2,4,5-Trimethylbenzylhydrazin, $C_{10}H_{16}N_2$ = $(CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$. B. Beim Spalten des 2,4,5-Trimethylbenzal-2,4,5-trimethylbenzylhydrazons mit Salzsäure und Wasserdampf; Einengen im Vakuum; Zerlegen des Chlorhydrats mit festem Kali und wenig W. Weiße Krystallmasse nach Dest. im Vakuum. Sehr unbeständig. $C_{10}H_{16}N_2 \cdot HCl$, kurze, glänzende Nadeln aus W., aus A. haarförmige; F. 239—240°. Pikrat, $C_{10}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3O_7N$; B. aus der wss. Lsg. des Chlorhydrats durch äther. Pikrinsäure; gelbe, monokline Nadeln aus A. Zers. bei 163°. — *Benzal-2,4,5-trimethylbenzylhydrazon*, $(CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. B. durch Benzaldehyd. Sehr wenig beständige Tafeln aus A. F. 89—90°. — *2,4,5-Trimethylbenzylsemicarbazid*, $C_{11}H_{17}N_3$ = $(CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus dem Chlorhydrat durch wss. Kaliumcyanat. Schöne, weiße Nadeln aus W. F. 174—175°. — *2,4,5-Trimethylbenzylphenylthiosemicarbazid*, $C_{17}H_{21}N_3S$ = $(CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus dem Hydrazin durch Phenylsenföl in h. A. Seidenglänzende, haarförmige Nadeln aus A. F. 167—168°. — *Brenztraubensäure-2,4,5-trimethyltrimethylbenzylhydrazon*, $C_{15}H_{19}NO_2$ = $(CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) : CO_2H$. B. Aus dem Chlorhydrat durch Brenztraubensäure und wss. Natriumacetat. Seidenglänzende Nadeln aus verd. Alkohol. F. 91—92°. (Wird fortgesetzt.) (J. pr. Chem. [2] **62**. 83—126. 31/7. [2/6.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) RASSOW.

Marcel Delage, *Über die Pyrogallolsulfonsäuren.* Verreibt man 25 g reines Pyrogallol mit 15 ccm H_2SO_4 (D. 1,84) und erhitzt die halbflüssige, hellgelbe Masse einige Minuten auf dem Wasserbade, so wird die M. flüssig, wird dann rotviolett, u. plötzlich erstarrt sie. Zur Reinigung wird die M. in W. gel. und k. mit $CaCO_3$ gesättigt. Beim Verdunsten der Lsg. im Vakuum erhält man ein Gemenge von kleinen und großen Krystallen: die Hydrate des Ca-Salzes der *Pyrogallolmonosulfonsäure* von der Formel $[C_6H_2(OH)_3(SO_3)]_2Ca + 4H_2O$ und $[C_6H_2(OH)_3(SO_3)]_2Ca + 5H_2O$, ll. in Wasser. — Das in entsprechender Weise dargestellte Ba-Salz hat die Formel $[C_6H_2(OH)_3(SO_3)]_2Ba + 2H_2O$, hellgelbes Pulver, l. in W. — Nimmt man die Neutralisation in der Siedehitze vor, so wird viel mehr $CaCO_3$ zur Lsg. gebraucht. Man erhält dann ein Ca-Salz der Formel $(OH)_2C_6H_2<\begin{matrix}O—Ca—O\\SO_3—Ca—SO_3\end{matrix}>C_6H_2(OH)_2 +$

$2H_2O$, also ein Calciumpyrogallolmonosulfat, in welchem eine Phenolgruppe durch Ca neutralisiert ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 450—53. [20/8.*].) Hesse.

G. Mazzara u. **V. Bertozzi**, *Über die 2-Chlor-3-oxybenzoësäure und die 2,6-Dichlor-3-oxybenzoësäure.* Um die Natur des bei der Einw. von Sulfurylchlorid auf m-Oxybenzoësäureäthylester neben dem 6-Chlor-3-oxybenzoësäureäthylester entstehenden *Chlor-3-oxybenzoësäureäthylats* (vergl. Gaz. chim. ital. **29**. I. 371; C. **99**. II. 478) aufzuklären, haben Vff. letzteres, nach dem Entwässern durch Erhitzen auf 70° in einem trockenen Luftstrom, am Rückflufskühler mit überschüssigem Acetylchlorid, zuletzt kurze Zeit auf dem Wasserbade behandelt. Das dabei entstehende *Acetylprodukt*, aus verd. Alkohol lange, glänzende Nadeln, F. 48—49°, entsprach der Zus. $C_6H_3ClCO_2C_2H_5O \cdot CH_3CO$. Die aus dem Chlor-3-oxybenzoësäureäthylat mittels KOH gewonnene *Chlor-3-oxybenzoësäure*, F. 156—157° (l. c.) gab beim Erhitzen mit Barythydrat nach Klepl (J. pr. Chem. [2] **27**. 159) *Chlorphenol*, doch liefs sich ihre Konstitution auf diese Weise nicht ermitteln. Wohl aber gab ihr Äthylester in seiner Hydratform, F. 58° (20,7 g) nach vorhergegangenem Entwässern bei der Einw. von Sulfurylchlorid (23 g) nach Verseifung des entstandenen Reaktionsproduktes mittels 35%ig. KOH die *2,6-Dichlor-3-oxybenzoësäure*, $C_6H_2Cl_2OH \cdot COOH + H_2O$, aus W. kurze Prismen, F. 122—124°. (Die S. verliert ihr Krystallwasser zur Hälfte bei 100°, die andere Hälfte bei ihrem F.; ihre wss. Lagg. geben mit Ferrisalzen eine Violettfärbung.) Ebendieselbe S. entsteht auch bei der Einw. von Sulfurylchlorid a. auf den *Äthylester*, Fl., u. b. auf den *Methylester*, F. 100°, der *6-Chlor-3-oxybenzoësäure*, F. 178°. Zur Identifizierung der auf die verschiedene Weise erhaltenen 2,6-Dichlor-3-oxybenzoësäuren wurden dieselben (1 Mol.) noch durch 10-stünd. Erhitzen mit 2 Mol. KOH und 2 Mol. CH_3J bei Ggw. von Methylalkohol im Einschmelzrohr auf 150° in ein u. denselben *Dimethyläther*, $C_6H_2Cl_2(OCH_3)(COOCH_3)$, Krystalle, F. 57°, übergeführt. Diesen Äther mittels 35%igem KOH zu der entsprechenden *Dichlormethyloxybenzoësäure*, $C_6H_2Cl_2(OCH_3)(COOH)$, zu verseifen, gelang nicht.

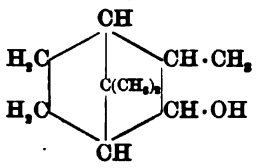
Konstitution der Dichlor-m-oxybenzoësäure und der Chlor-3-oxybenzoësäure, F. 156—157°. Zunächst hat man bei der parallelen Wirkung von Chlor u. Sulfurylchlorid eine Analogie zwischen der von Zincke (Liebig's Ann. **261**. 239) erhaltenen 2,4,6-Trichlor- und der vorliegenden Dichlor-m-oxybenzoësäure anzunehmen. Für die letztgenannte S. folgt aus ihrer B. aus der 6-Chlor-3-oxybenzoësäure, dafs eins ihrer Chloratome in p-Stellung zum Hydroxyl sich befindet. Für das andere Chloratom kommt Platz 2 oder 4 in Betracht. Im ersteren Falle würde sich das Carboxyl zwischen zwei Chloratomen befinden u. nach der V. Meyer'schen Regel sich nicht mittels HCl und A. esterifizieren lassen. Dem war wirklich so, während die m-Oxybenzoësäure selbst sich nach dieser Methode sehr leicht esterifizieren liefs. Dafs die Carboxylgruppe zwischen zwei Chloratomen sich befindet,

erklärt auch die Unverseifbarkeit des Methylesters der Dichlormethyloxybenzoësäure bei Einw. von KOH. Darnach kommt der Dichlorsäure die Konstitution einer 2,6-Dichlor- (I.) und der S., F. 156—157°, die einer 2-Chlor-3-oxybenzoësäure (II.) zu. (Gaz. chim. ital. **30**. II. 84—94. 1/8. [Mai.] Parma. Allgem. chem. Univ.-Inst.) Roth.

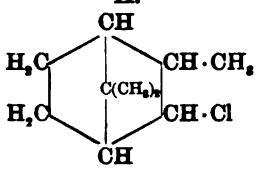
J. Kondakow u. **E. Lutschinin**, *Zur Frage der Isomerisation in der Mentholreihe.* (III. Abhandlung; vergl. J. pr. Chem. [2] **60**. 257; C. **99**. II. 1120; J. pr. Chem. [2] **61**. 477; C. **1900**. II. 260.) Die von Kondakow aufgestellte Regel, dafs

bei der Einw. von Halogenwasserstoffsäuren und Phosphorhaloiden auf hydroaromatische AA. der Konfiguration —CHR—C(OH) neben den sekundären sich tertiäre Haloide bilden, fanden Vff. am *Fenchylalkohol* (I.) bestätigt. — *r-Fenchon* aus Fenchelöl zeigte D^{22}_{21}. 0,9467; Kp_{767}. 194°; Kp_{15}. 77—79°; n_D = 1,46237; $[\alpha]_D$ = +63° 47′; ein anderes Präparat hatte D^{20}_{20}. 0,9464; Kp. 191—192°; Kp_{11}. 69—70°; n_D = 1,43616; $[\alpha]_D^{20}$ = +62° 31′. — *D-l-Fenchylalkohol.* Darst. aus dem Keton durch Natrium u. A.; erstarrt fast vollständig. F. 45°; Kp_{764}. 201—201,5°; $[\alpha]_{D_{20}}$ = —13° 50′ (1 dcm einer alkoh. Lsg. von 3,16% u. D. 0,7973); ein A. vom F. 43—45° war teilweise racemisiert, $[\alpha]_D$ = —7° 59′; das fl. Nebenprod. der Reduktion vom Kp_{764}. 199° zeigte D^{18}_{18}. 0,9577; n_D = 1,476151; $[\alpha]_D^{18}$ = +1° 57′; die Racemisation war also noch weiter gegangen. Durch Behandlung mit PCl_5 (vgl. WALLACH, LIEBIG's Ann. **263**. 149; **302**. 372) entstand ein *Fenchylchlorid*, das noch einen beträchtlichen Fenchengehalt hatte und innerhalb weiter Grenzen (Kp_{12}. 45—85°) siedete; durch bei —20° gesättigte Salzsäure wird der A. bei Zimmertemperatur nicht völlig umgesetzt, dagegen entsteht im sd. Wasserbade ein bis auf geringe Mengen höher sd. Prod. reines Chlorid. D^{20}_{20}. 0,9852; Kp_{15}. 79—83°; n_D = 1,47566; $[\alpha]_D^{20}$ = 26° 23′. Das höher sd. Prod. entsteht reichlich durch dieselbe Salzsäure aus Fenchylalkohol bei 150° und ist ein unter Aufspalten der p-Bindung gebildetes *Dichlorid*, $C_{10}H_{18}Cl_2$, Kp_{12}. 95—110°. — *Fenchen*, aus dem nach WALLACH gewonnenen Chlorid durch alkoh. Kali im Wasserbade dargestellt. D^{20}_{20}. 0,8668; Kp_{767}. 154—158°; n_D^{20} = 1,46890; $[\alpha]_D^{20}$ = 43° 68′. Nebenher fand sich nicht angegriffenes *Chlorid*, $C_{10}H_{17}Cl$, in geringer Menge. Prismatische Krystalle aus A., F. 79—80°. Sehr flüchtig; riecht nach Bornylchlorid und haftet wie dieses am Glase. In organischen Mitteln ll. Reagiert nicht mit feuchtem Silberoxyd. — Das durch Salzsäure gewonnene Fenchylchlorid liefert mit alkoh. Kali dieselben Prodd., aber weniger Fenchen u. mehr krystallinisches Chlorid. Bei 150° wird alles Chlor herausgenommen und ein *Fenchen*, D^{19}_{19}. 0,8496; Kp. 147—156°; n_D = 1,45809; $[\alpha]_D^{19}$ = —8° 18′, gewonnen. Demnach

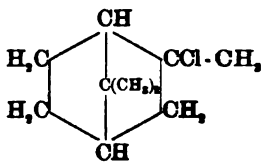
I.



II.

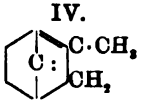


III.

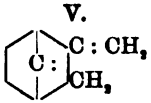


ist sowohl das ursprüngliche Chlorid, wie das Fenchen ein Gemisch. Fenchylalkohol (I.) giebt sekundäres (das feste) Chlorid (II.) und durch Isomerisierung tertiäres (III.), welches in dem Prod. durch PCl_5 vorwaltet; dieses spaltet am leichtesten Chlorwasserstoff ab, bei höherer Temperatur auch das krystallinische; dabei können vier verschiedene Fenchene sich bilden (V.—VII.; das letztere nur aus dem sekundären Chlorid). Die Entscheidung, welche Isomere in den dargestellten Fenchenen vorliegen, wollen Vff. durch Oxydation bringen.

IV.

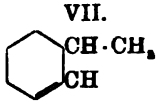


V.



VI.

VII.



Bei der Anlagerung von HCl (bei —20° gesättigte Salzsäure) an Fenchen (vom Kp. 144,5—155°; D^{20}_4. 0,8478; n_D = 1,45699; $[\alpha]_D^{20}$ = —31° 53′) bei 120—130° bildete sich ein *Fenchylchlorid*, D^{20}_{20}. 0,9938; Kp_{14}. 79—82°; n_D = 1,47478; $[\alpha]_D^{20}$ = —22° 25′. Ist hauptsächlich tertiäres Chlorid (III.); erstarrt bei —20° noch nicht;

alkoh. Kali liefert fast nur Fenchen. Bildet mit feuchtem Silberoxyd einen Fenchylalkohol (*Isofenchylalkohol* von BERTRAM und HELLE, J. pr. Chem. [2] **61**. 294; C. **1900**. I. 1101). Dünne, lange, seidenglänzende Nadeln aus Ä., F. 65°. Riecht nach Schimmel. Das tertiäre Chlorid ergab mit alkoh. Kali ein *Fenchen*, D^{20}_{20}. 0,8467; Kp_{755}. 144—155°; n_D = 1,45559; $[\alpha]_D$ = —16° 25′.

Fenchylbromid, $C_{10}H_{17}Br$. B. Aus D-l-Fenchylalkohol durch bei —20° gesättigte Bromwasserstoffsäure beim Stehen. Farblose, dickliche Fl. D^{20}_{20}. 1,2190; Kp_{10}. 88°; Kp_{19}. 101—101,5°; n_D = 1,49768; $[\alpha]_D^{20}$ = 45° 46′. Bei höherer Temperatur bildet sich durch Aufspaltung der p-Bindung etwas *Dibromid*, $C_{10}H_{18}Br_2$. Krystalle aus A., F. 49°. — Fenchylbromid ergiebt mit alkoh. Kali bei 150° ein *Fenchen*, dessen Hauptmenge bei 142—144,5° (D^{20}_{20}. 0,8407; n_D = 1,45129; $[\alpha]_D^{20}$ = —49° 59′) siedet, während eine kleinere Portion den Kp. 144,5—155° (D^{20}_{20}. 0,8491; n_D = 1,45699; $[\alpha]_D^{20}$ = —31° 53′) zeigte. — *Bromwasserstofffenchen* aus Fenchen vom Kp. 147 bis 155° (aus Chlorid) durch bei —20° gesättigte Bromwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur gewonnen, zeigte D^{20}_{20}. 1,2190; Kp_{19}. 90—91,5°; Kp_{15}. 93—94°; n_D = 1,49665; $[\alpha]_D^{20}$ = 27° 16′, war also bis auf das Drehungsvermögen mit dem aus dem A. dargestellten identisch. Bei der Rückverwandlung durch alkoh. Kali gab es ein *Fenchen*, D^{20}_{20}. 0,8453; Kp. 143—155°; n_D = 1,45459; $[\alpha]_D^{20}$ = —26° 19′. Nach besonderen Verss. der Vff. ist das Auftreten der Fenchene von niederem Kp. beim Durchgang durch die Halogenwasserstoffverbb. auf eine isomerisierende Wirkung des alkoh. Kalis zurückzuführen.

Aus den zusammengestellten Resultaten schliefsen Vff.: 1. *Fenchylalkohol* giebt mit PCl_5, HCl und HBr je nach Heftigkeit der Rk. mehr oder weniger tertiäres Haloid. — 2. Die durch Abspaltung von HX oder H_2O gewonnenen *Fenchene* sind Gemische von mindestens zwei Isomeren (aufser den optischen). — 3. Die Haloide, aus den Fenchenen durch HX dargestellt, sind tertiär und liefern mit Ag_2O den *tertiären* (*Iso-*) *Fenchylalkohol*. — Das aus dem Bromid gewonnene Fenchen hat niederen Kp. als das aus dem Chlorid. — 5. Die als Nebenprodd. auftretenden Verbb. $C_{10}H_{16}X_2$ entstehen unter Aufspaltung und sind wahrscheinlich Derivate des *o-* oder *m-Hexahydrocymols*. (Wird fortgesetzt.) (J. pr. Chem. [2] **62**. 1—30. 31/7. [26/5.] Dorpat.) RASSOW.

Heinrich Walbaum, *Über das Vorkommen von Methylanthranilsäuremethylester im Mandarinenöl.* Aufser im Orangenblütenöl ist das Vorkommen von *Anthranilsäuremethylester* durch HESSE u. durch PARRY in verschiedenen anderen Ölen wahrscheinlich gemacht; eine blaue Fluoreszenz weist meist auf aromatische Amidosäureester hin, so auch beim *Mandarinenöl* von Citrus madurensis Loureiro. Dies Öl giebt an Schwefelsäure von 25% einen basischen Bestandteil ab: *Methylanthranilsäuremethylester*, $C_9H_{11}O_2N = C_6H_4(NHCH_3)^2 \cdot (CO_2CH_3)^1$. Wie Anthranilsäuremethylester riechendes Öl, das im Kältegemisch erstarrt. D^{15}. 1,120 (überschmolzen). F. 18,5 bis 19,5°. Kp_{18}. 130—131°. Die Salze mit HCl u. H_2SO_4 sind in W. ll. $(C_9H_{11}O_2N)_2 \cdot H_2PtCl_4$, schöne Krystalle. Bei der Verseifung entsteht *Methylanthranilsäure*, $C_8H_9O_2N = C_6H_4(NHCH_3) \cdot CO_2H$. Farblose, prismatische, in Lsg. blau fluoreszierende Krystalle aus A. F. 179°. Zeigt alle Eigenschaften der von FORTMANN (J. pr. Chem. [2] **55**. 123; C. **97**. I. 592) beschriebenen Methylanthranilsäure und liefert bei der Spaltung mit Salzsäure im Rohr Methylanilin. (J. pr. Chem. [2] **62**. 135—40. 31/7. [Juli.] Leipzig. Lab. von SCHIMMEL & Co.) RASSOW.

Friedrich Russig, *Über die Orthocarbonsäuren des α- u. β-Hydronaphtochinons und einige Derivate derselben.* Die o-Carbonsäuren des α- u. β-Naphtohydrochinons wurden aus den K- u. Na-Salzen durch CO_2 unter Druck gewonnen. I. *α-Hydronaphtochinon*. α-Naphtolazobenzolsulfosaures Natrium, $C_{10}H_6(OH)^1N^4{:}N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na$, (Orange I.) liefert mit sd. Zinnchlorür und Salzsäure salzsaures *α-Amido-*

α-naphtol, $C_{10}H_6(OH)^1N^4H_2Cl$, das sich beim Abkühlen in derben Prismen abscheidet; den Rest entzieht man der später ausfallenden Sulfanilsäure durch A. und dampft die alkoh. Lsg. unter Luftabschluß ab (in Ggw. von Luft entsteht eine ziegelrote Substanz). *α-Naphtochinon*, $C_{10}H_6O_2^{1,4}$. Darst. aus dem salzsauren Amidonaphtol durch Natriumbichromat u. Schwefelsäure. Hellgelbe Nädelchen F. 125°. *α-Hydronaphtochinon*, $C_{10}H_6(OH)_2^{1,4}$. B. Aus dem Chinon durch Zinnchlorür und sehr verd. Salzsäure. Federartig gruppierte Nadeln aus W. mit etwas SO_2. F. 176°. Färbt sich an der Luft rot bis blau. In konz. Schwefelsäure violettrot l. Die Alkalimetallsalze scheiden sich beim Einengen der mit alkoh. Natrium oder Kali unter Luftabschluß hergestellten Lsgg. ab. Dinatriumsalz, hellgelbe, Mono- und Dikaliumsalz, orangerote Krystallmassen, Mononatriumsalz, braunes Harz. Das Dinatriumsalz wird an der Luft grün, dann braun; selbstentzündlich. *α-Hydronaphtochinonmonocarbonsäure*, $C_{11}H_8O_4 = C_{10}H_5(OH)_2^{1,4}\cdot(CO_2H)^2$. B. Aus der bei 220° getrockneten Dinatriumverb. mit 8—10 Teilen CO_2 bei 170° im Autoklaven; Aufnehmen in W., Versetzen mit Natriumsulfit u. Salzsäure. Ohne Zusatz von Na_2SO_3 und besonders bei Anwendung der anderen Alkalisalze entsteht ein grüner Körper (siehe unten). Verfilzte, farblose, flache, monokline Nadeln aus verd. A. (1 : 3), die an der Luft schnell grau werden. F. ca. 186° unter CO_2-Entw. In k. A., Ä., Essigester all., in Chlf., Bzl., Nitrobenzol, W. l.; in CS_2, PAe., Lg. unl. Krystallisiert aus Eg. mit 1 Mol. $C_2H_4O_2$ in schief abgeschnittenen, monoklinen Säulen oder Tafeln, die bei 105° zerfallen. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe und wirkt kondensierend. Die wss. Suspension wird durch $FeCl_3$ erst violett dann gelb, die alkoh. Lsg. erst grün, dann blutrot; aus der blutroten Lsg. werden durch W. gelbe, eisenhaltige Flocken gefällt, die durch Salzsäure nicht, wohl aber durch sd. Ammoniak zers. werden unter B. einer gelben S. (*α-Naphtochinon-o-monocarbonsäure*, $C_{10}H_5(O_2)^{1,4}\cdot CO_2H$, ?) vom F. ca. 170°; zerlegt Alkalicarbonate und giebt tiefrote Salze.

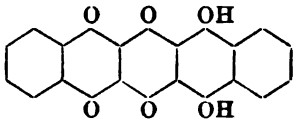
Monoacetyl-α-hydronaphtochinoncarbonsäure, $C_{13}H_{10}O_5 = C_{10}H_5(OCOCH_3)^4(OH)^1\cdot(CO_2H)^2$. B. Aus der Hydrochinoncarbonsäure durch sd. Acetylchlorid. Farblose, glänzende, rhombisch begrenzte, monokline Blättchen aus Eg.; Nadeln aus der alkal. Lsg. durch SS. F. 193° unter Gasentw. Die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ grünblau; die S. enthält also OH : CO_2H in der Stellung 1 : 2. Auch durch sd. Essigsäureanhydrid entsteht dieselbe S. Beim Kochen mit Natriumacetat u. Acetanhydrid bildet sich unter CO_2-Abspaltung *Diacetyl-α-hydronaphtochinon*, $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (vgl. Korn, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 3025). F. 125°.

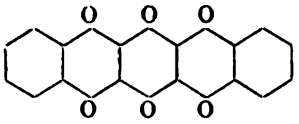
Bei der Esterifizierung der α-Hydronaphtochinoncarbonsäure mit Holzgeist und Salzsäure entsteht ein in Soda l. Produkt (ca. 80%) und ein unlösliches; ersteres ist *Monomethyl-α-hydronaphtochinoncarbonsäure*, $C_{12}H_{10}O_4 = C_{10}H_5(OCH_3)^4(OH)^1\cdot(CO_2H)^2$. Flächenreiche Krystalle aus A. oder Eg. F. 178° unter CO_2-Abspaltung u. B. von Monomethyl-α-hydronaphtochinon. Luftbeständig; wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt. — *Monomethyl-α-hydronaphtochinoncarbonsäuremethylester*, $C_{13}H_{12}O_4 = C_{10}H_5(OCH_3)^4\cdot(OH)^1(CO_2CH_3)^2$. Entsteht bei der Esterifizierung als in Soda unl. Prod. Farblose, sechsseitige Nadeln mit geraden Endflächen aus verd. Holzgeist. F. 134° ohne Zers. Konz. Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, die beim Stehen in Rot übergeht. Die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ tiefgrün. — *Methylacetyl-α-hydrochinoncarbonsäure*, $C_{14}H_{12}O_5 = C_{10}H_5(OCH_3)^4(OCOCH_3)^1(CO_2H)^2$. B. Aus Methyl-α-hydronaphtochinoncarbonsäure durch sd. Acetylchlorid. Verfilzte, farblose Nadeln aus A. F. 172° unter CO_2-Entwickelung. — *Monoäthyl-α-hydronaphtochinoncarbonsäure*, $C_{13}H_{12}O_4 = C_{10}H_5(OC_2H_5)(OH)\cdot CO_2H$. B. Wie beim Methyläther. Kugelig gruppierte, dicke Prismen aus Eg., Nadeln aus A. F. 170°. Zers. sich schon um 140° unter CO_2-Abspaltung und B. von Monoäthyl-α-naphtochinon. Konz. Schwefelsäure löst mit grüner Farbe; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ grün. — *Monoäthyl-α-hydronaphtochinoncarbonsäureäthylester*, $C_{15}H_{16}O_4 = C_{10}H_5(O\cdot C_2H_5)\cdot(OH)\cdot CO_2C_2H_5$. B. Neben

dem vorigen wie bei dem Methylester. Sechsseitige Säulen mit geraden Endflächen aus verd. Holzgeist. F. 98°. Bei höherer Temperatur leicht flüchtig. Die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ grün.

Zur Konstitution der beschriebenen Verbb. ist zu bemerken, daſs nach der Natur der Synthese die CO_2H-Gruppe in einer der gleichwertigen β-Stellungen steht. Der direkte Beweis ergiebt sich durch Einw. von wasserfreiem Zinnchlorid; dieses liefert *β-Chlor-α-naphtochinon*, $C_{10}H_5O_2Cl = C_{10}H_5(O)_2{}^{1,4}Cl_2$; gelbliche Nadeln vom F. 112° (vgl. PLAGEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 485). Die Stellung der Methylgruppen in den ÄÄ. folgt hauptsächlich aus deren Rkk. gegen $FeCl_3$.

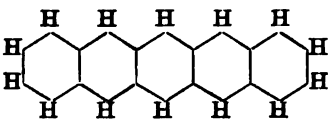
„Rufikondensation" der α-Hydronaphtochinoncarbonsäure (vergl. LIEBERMANN u. KOSTANECKI, LIEBIG's Ann. **240**. 256). *Verbindung* $C_{22}H_{10}O_6 =$ (I.) B. Bei der Herstellung der α-Hydrochinoncarbonsäure als Nebenprod., hauptsächlich wenn von dem Mononatrium- oder Kaliumsalz des Hydronaphtochinons ausgegangen wird; auch beim Stehen der S. für sich oder in Lgg.; das Rohprod. wird mit A. und Pyridin gewaschen. Verzweigte, gelbe Nadeln aus Anilin. F. über 350°. Unzers. sublimierbar. Giebt ein orangefarbenes, wl. Natriumsalz. Durch sd. Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat entsteht die *Diacetylverbindung* $C_{26}H_{14}O_8 = C_{22}H_8O_6 \cdot (CO \cdot CH_3)_2$. Hellgelbe, büschelförmig verzweigte Nadeln aus A. Nitrobenzol oder Xylol. F. bei raschem Erhitzen über 300°. Sublimiert bei 260°. Ist stark elektrisch. *Verbindung* $C_{22}H_8O_6 =$ (II.) B. Aus α-Hydronaphtochinoncarbonsäure beim Lösen

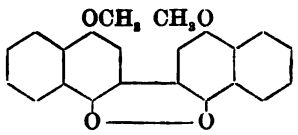
I. 

II. 

in konz. Schwefelsäure und längerem Stehen; schnell und unter starker SO_2-Entw. bei 70°. Gelbe Nadeln aus Anilin oder Nitrobenzol. Sublimiert (vgl. HARTENSTEIN, Diss. Jena 1892). Nebenher bilden sich gelbe Sulfosäuren. — *Dinaphtanthracen*, $C_{22}H_{14} =$ (III.) B. Aus dem gelben Kondensationsprod. durch Zinkstaubdestillation. Gelbe Blättchen.

Alkyl-α-hydronaphtochinone entstehen aus den Monoalkyläthern der Hydronaphtochinoncarbonsäure beim Erhitzen. *Monomethyl-α-hydronaphtochinon*, $C_{11}H_{10}O_2 = C_{10}H_5(OCH_3)^1(OH)^4$. Darst. auch aus α-Hydronaphtochinon durch CH_3J und Ätzkali in sd. Holzgeist; Aufnehmen in CS_2 und in A. Lange, farblose Nadeln aus W. mit etwas SO_2. F. 125°. Schmilzt unter h. W. In konz. Schwefelsäure violettrot l. Die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ in blauen Flocken gefällt. — *Dimethyl-α-hydronaphtochinon*, $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_4(OCH_3)_2{}^{1,4}$. B. Neben der Monomethylverb. aus dem Hydronaphtochinon durch CH_3J und Ätzkali in Methylalkohol. Monokline Nadeln aus Bzl. oder CS_2. F. 85°. In konz. Schwefelsäure rotviolett l. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. — *Monoäthyl-α-hydronaphtochinon*, $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_5(OC_2H_5)^1(OH)^2$. B. Durch Schmelzen der Äthylhydronaphtochinoncarbonsäure. Farblose Nadeln aus W.; fällt zuerst als Emulsion. F. 90°. In h. W. wl. Bleibt leicht überschmolzen. $FeCl_3$ erzeugt in der alkoh. Lsg. blaugrüne Fällung. Liefert bei der Oxydation einen blauen Farbstoff $C_{24}H_{20}O_4$. — *Blauer Farbstoff*, $C_{22}H_{16}O_4$ = IV. B. Bei der Oxydation des Monomethyl-α-hydronaphtochinons in alkoh. Lsg.

III. 

IV. 

durch $FeCl_3$ oder in alkal. Lsg. durch Luft, Ferricyankalium etc. Blaue, kugelig gruppierte, kupferglänzende Prismen aus Pyridin oder Eg. F. 258° (264,5° korr.). In den meisten Mitteln wl. Zinkstaub und Ammoniak reduzieren zu einer Leukoverb., die sich an der Luft bläut. Läßt sich wie Indigo auf Baumwolle färben. Entsteht auch auf dem mit Methyl-α-hydronaphtochinon getränkten Stoffe an der Luft. Gegen SS. beständig. Verd. Essigsäure wandelt ihn beim Kochen in eine farblose Verb. um.

α-Hydronaphtochinon-o-dicarbonsäure, $C_{12}H_8O_6 = C_{10}H_4(OH)_2^{1,4}(CO_2H)_2^{2,3}$. B. In geringer Menge neben der Monocarbonsäure; bleibt beim Aufnehmen derselben in A. unlösl. zurück. Haarfeine Nadeln aus A. mit etwas Eg. Schwärzt sich bei 220°, schmilzt unter Sublimation gegen 280°. Ist in A. mit grüner, in Eg. mit violetter und in konz. Schwefelsäure mit intensiv grüner Fluoreszenz l. Alkalicarbonate l. mit gelber Farbe und grüner, vergänglicher Fluoreszenz.

II. β-Hydronaphtochinon. Darst. *Orange II. Poirrier*, $C_{10}H_6(OH)^2 \cdot N^1 : N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na$, wird in wss. Lsg. aus Diazosulfanilsäure u. β-Naphtolnatrium hergestellt und in sd. salzsaure Zinnchlorürlsg. eingetragen, auf Zusatz von konz. Salzsäure scheidet sich salzsaures *α-Amido-β-naphtol* quantitativ aus. Bei der Oxydation mit Natriumdichromat und Schwefelsäure ergiebt das Salz *β-Naphtochinon* (70% der Theorie); in konz. Schwefelsäure grün l. (wie Phenanthrenchinon); liefert mit starker schwefliger S. *β-Hydronaphtochinon*, $C_{10}H_8(OH)_2^{1,2}$. Ausbeute nicht gut wegen B. von Dinaphtylderivaten. Wird von konz. Schwefelsäure grün gelöst. Dinatriumsalz; Darst. durch alkoh. Natrium und Eindampfen im Wasserstoffstrom; gelbes Pulver; wird an der Luft grün. Ebenso das Dikaliumsalz. *β-Hydronaphtochinonmonocarbonsäure*, $C_{11}H_8O_4 = C_{10}H_5(OH)_2^{1,2}(CO_2H)^3$. B. Aus dem staubtrockenen Dinatrium- oder Dikalium-β-hydronaphtochinon und fl. Kohlensäure bei 130—150° in 20 Stdn.; Eintragen in SO_2-haltige Salzsäure. Gelbe Krystalle aus verd. A. F. 215° unter CO_2-Abspaltung. Färbt sich an der Luft grünlich. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefgrüner Farbe; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. erst grün, dann rot. — *Diacetyl-β-hydronaphtochinoncarbonsäure*, $C_{15}H_{12}O_6 = C_{10}H_5(OCOCH_3)_2^{1,2}(CO_2H)^3$. B. Durch Natriumacetat und sd. Acetanhydrid. Farblose Nadeln aus Eg. oder W. F. 185° unter CO_2-Entw. In h. W. l. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. gelb. *β-Hydronaphtochinondicarbonsäure*, $C_{10}H_4(OH)_2(CO_2H)_2$, scheint aus Dinatriumhydronaphtochinon bei 200° zu entstehen. (J. pr. Chem. [2] **62**. 30—60. 31/7. Dresden. Organ. Lab. d. techn. Hochschule und Schwientochlowitz O/S.) RASSOW.

G. André, *Einwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff auf Pyridin*. Dem Referat S. 267 ist nachzutragen: Reines Zink in Berührung mit Pyridin, das mit SO_2 gesättigt ist, überzieht sich nach einigen Tagen mit einer weißen Schicht, wl. in W. Mittels sd. Wasser von dem unangegriffenen Zink abgelöst, liefert diese Schicht, in k. W. suspendiert, bei der Behandlung mit H_2S anscheinend Krystalle des *Pyridintrithionats*, $(C_5H_5N)_2S_3O_6H_2$. — Nach den krystallographischen Bestimmungen von WYROUBOFF gehört das *Pyridintrithionat* dem klinorhombischen oder triklinen, das *Pyridintetrathionat* (l. c.) dem quadratischen System an. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 663—66. 5/8.) ROTH.

Physiologische Chemie.

P. Petit und **G. Labourasse**, *Über die Löslichkeit der stickstoffhaltigen Substanzen des Malzes* (s. S. 586). Von schwach gedörrtem Malz wurden bei verschiedenen Temperaturen wss. Auszüge gemacht. Ein Teil der Auszüge wurde gekocht. In den gekochten und nicht gekochten Auszügen wurde bestimmt: der Gesamtstick-

stoff u. somit der koagulierbare, der durch Phosphorwolframsäure fällbare Stickstoff, der durch Zinksulfat fällbare Albumosenstickstoff und der durch Erhitzen mit Salzsäure als Ammoniak abspaltbare Stickstoff. — Durch die Digestion mit W. nimmt die Menge des l. Stickstoffs zu, und zwar mit steigender Temperatur bis zum Maximum bei 55°. Die Menge der koagulierbaren Substanzen nimmt gleichzeitig ab. Man hat daher die Ggw. eines eiweifslösenden Enzyms im Malz anzunehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 349—51. [30/7.*].) SIEGFRIED.

Georg Barth, *Chemische Studien über die Bitterstoffe des Hopfens.* In der Einleitung zur vorliegenden Veröffentlichung bringt Vf. eine Litteraturzusammenstellung über diejenigen Arbeiten, in welchen die chemischen Bestandteile des Hopfens behandelt werden. Es wird zugleich die Analyse von käuflichem Lupulin mitgeteilt. 100 g davon enthielten:

Gesamtasche	In Ä. l. Extrakt	Lupulinhüllen
18,27 g	63,93 g	36,07 g

Das in Ä. l. Extrakt enthielt:

Wachs	α-Harz	β-Harz	in Ä. l. Asche	Fett, Öl, γ-Harz u. dergl.
0,18	11,55	43,31	0,17	8,72%

Die in Ä. unl. Bestandteile verteilen sich wie folgt:

in HCl unl. Asche . .	15,31%	Pentosane (nach TOLLENS) . .	2,34%
in HCl l. Asche . . .	2,75%	N-freie Extraktstoffe, Rohfaser,	
Proteïnsubstanzen . . .	4,78%	Gerbstoffe etc. (Differenz) . .	10,89%

Die in Ä. und in PAe. l. Extrakte erwiesen sich stets als N-frei. Der Gehalt des Lupulins an Sand ist sehr verschieden; so bewegte sich der SiO_2-Gehalt bei den verwendeten Lupulinproben zwischen 10,9 u. 20,2%. (Forts. folgt.) (Z. ges. Brauw. **23**. 509—13. München. Gärungs-chem. Lab. Techn. Hochsch.) PROSKAUER.

A. C. Hof, *Alkaliverteilung in pflanzlichen Geweben.* Die von MYLIUS herrührende und von EHRLICH in die Histologie eingeführte Rk. mit *Jodeosin* (K-Salz des Tetrajodfluoresceïns) wurde vom Vf. zum Nachweis von freiem Alkali in pflanzlichen Geweben benutzt u. auf ihre Anwendbarkeit geprüft. Die trockenen Gewebe (in saftigen Geweben ist die Rk. nicht anzuwenden) werden mit der ätherischen Lsg. der freien Farbsäure des Jodeosins behandelt, danach mehrfach mit Ä. ausgewaschen und in neutralen Balsam eingebettet. Bei unveränderter Form der morphotischen Elemente erscheinen diejenigen Stellen, welche freies Alkali enthalten, infolge B. des wohl in W., nicht aber in Ä. löslichen Alkalisalzes der Farbsäure intensiv rot, die alkalifreien Stellen nicht gefärbt. Mit Hilfe dieser sicheren, scharfen und bequem auszuführenden Methode, die für die cellular-biologische Forschung von mannigfachem Nutzen sein dürfte, ist es möglich, die physiologisch sehr interessante Alkaliverteilung in pflanzlichen Geweben, eingehend zu studieren. Vf. untersuchte eine gröfsere Anzahl pflanzlicher Objekte und schildert ausführlich die bei den einzelnen Geweben auftretenden Färbungserscheinungen. (Bot. Centr.-Bl. **83**. 273—79. 27/8. [6/6.] Frankfurt a/M.) MACH.

Oscar Lövinson, *Keimungs- und Wachstumsversuche an Erbsen in Lösungen von fettsauren Salzen.* Fortsetzung und Schluſs (s. S. 388). Die Lebensdauer der Pflanzen betrug durchschnittlich in den Lsgg. mit Ameisensäure 52, mit Essigsäure 28, mit Propionsäure 17 Tage. Die Schädlichkeit der Lsgg. scheint durch allmähliche Gewöhnung an stärkere Konzentrationen verringert zu werden. Daſs die Pflanzen

nach erfolgter Anpassung aus den Lsgg. mit Ameisensäure (es gilt dies mit gewisser Beschränkung auch für die anderen Lsgg.) mineralische u. organische Nahrung aufnehmen können, ist kaum zu bezweifeln. Als Vorbedingung ist hierbei diejenige Konzentration anzusehen, die die Entleerung der Kotyledonen verhindert und infolge dessen die Pflanze in Hungerzustand versetzt. Die in den Lsgg. mit Formiaten erreichte längere Lebensdauer (bis zu 80 Tagen) und die begleitenden Wachstumserscheinungen zeigen, daſs die Pflanzen den zu ihrer Ernährung nötigen Schwefel u. Phosphor auch in der Form des Schwefelkohlenstoffs, bezw. des elementaren Phosphors aufnehmen und verarbeiten können, und daſs die Darreichung der Alkalien u. alkalischen Erden als mineralsaure Salze keine unerläſsliche Bedingung für das Leben der Pflanzen ist. (Bot. Centr.-Bl. **83**. 209—24. 21/8. Charlottenburg.) MACH.

Hougardy, *Über das Albumin aus Ochsenserum.* Nach HALLIBURTON (Journ. of Physiology **5**. 152) sind im Serum der meisten Säugetiere ein Globulin und drei Albumine enthalten, in dem der Huftiere nur zwei von diesen Albuminen, die bei 77°, bezw. 82—84° koagulieren. Verss. des Vf.'s, diese beiden Albumine im Blutserum des Ochsen durch fraktionierte Fällung mittels Ammoniumsulfat (vergl. PICK, Ztschr. physiol. Ch. **24**. 246; C. **98**. I. 343) zu trennen, ergaben die Homogenität des Albumins aus Ochsenserum, trotz der auch vom Vf. beobachteten verschiedenen Koagulationspunkte. Im Anschluſs daran teilt Vf. noch folgende Verss. mit: I. Eiweiſsproben, die bei 72, bezw. 80° koagulierten, ergaben eine einheitliche völlige Koagulation bei 65°, als sie 5—6 Stunden bei dieser Temperatur gehalten wurden. — II. Wurden die Proben nach der dritten oder vierten Stunde entfernt, so blieb im Filtrat eine geringe Menge Eiweiſs, die bei 80—81° koagulierte. — III. Eine neutrale Albuminlsg., die genau 3% Ammoniumsulfat enthielt, koagulierte zunächst bei 72°. Nach dem Filtrieren und Zufügen einer genügenden Menge von $(NH_4)_2SO_4$ wurde das Gesamtalbumin des Filtrats gefällt und in W. derart aufgelöst, daſs die neue Lsg. wieder genau 3% $(NH_4)_2SO_4$ enthielt. Diese neutrale Lsg. koagulierte wieder bei 72°, und eine dritte und letzte Koagulation, in gleicher Weise wie beim ersten Filtrat, erhalten, fand bei 71° statt. Nach dieser Koagulation fand sich im Filtrat kein Albumin mehr. (Bull. Acad. roy. Belgique **1900**. 401—13. 7/8. Lüttich. Physiolog. Univ.-Inst.) ROTH.

Rich. v. Zeynek, *Über das durch Pepsinsalzsäure aus Oxyhämoglobin entstehende Hämatin und Hämochromogen.* Durch Verdauung von Oxyhämoglobin aus Pferdeblut mit Pepsinsalzsäure wurde Hämatin dargestellt, das durch Suspendieren in Aceton und Zusatz von Salzsäure in Hämin verwandelt wurde. Die Analysen führten zu der Formel $C_{34}H_{34}N_4FeClO_4$. Durch Lösen der Häminkrystalle in verd. Lauge und Fällen mit verd. Schwefelsäure wurde ein Hämatinnd. erhalten, der nach Auswaschen die Zus. $C_{34}H_{35}N_4FeO_5$ besaſs. Das so dargestellte Hämatin ist unl. in Ä., swl. in Chlf., etwas mehr in A., besser in Essigsäureanhydrid und ll. in Pyridin. Aus dem Hämatin wurde Hämochromogen dargestellt. Durch Pyridin wird Hämatin nicht in Hämochromogen übergeführt. — Das durch Verdauung erhaltene Hämatin, bezw. Hämin zeichnet sich durch den hohen Stickstoffgehalt aus. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 126—34. 16/8. [18/6.] Wien. Lab. f. med. Chemie.) SIEGFRIED.

Martin Jacoby, *Über das Aldehyde oxydierende Ferment der Leber und Nebenniere.* Zur Gewinnung des den Salicylaldehyd oxydierenden Fermentes der Leber, der Aldehydase, wurde frische Rindsleber mit Quarzsand zerrieben, der Brei mit W. unter Zusatz von Toluol extrahiert und das Filtrat mit gesättigter Ammonsulfatlsg. bis zu einem Salzgehalte von 25% versetzt. Hierbei wurde bis zur schwach alkal. Rk. Natriumcarbonat zugesetzt. Nach 24 Stdn. wurde filtriert und das Filtrat auf einen Salzgehalt von $33^1/_3$% gebracht, nach 24 Stdn. das Filtrat vom Nd. mit Am-

moniumsulfat bis 60% Salzgehalt gesättigt. Der jetzt entstehende Nd. enthält das Ferment. Derselbe wird nach Auswaschen mit 60%iger Lsg. von Ammoniumsulfat mit W. behandelt, das Filtrat wird mit 95%igem A., bis ein gut abfiltrierbarer Nd. entsteht, versetzt, der Nd. nach dem Abfiltrieren sofort mit W., dem einige Tropfen Sodalsg. zugesetzt sind, ausgezogen. Diese Lsg. wird bei schwach alkal. Rk. mit einer verd. Lsg. von Uranylacetat bis zum Entstehen einer abfiltrierbaren Trübung versetzt und der Nd. mit W. extrahiert.

Das Ferment ist ll. in W., durch Ammoniumsulfat aussalzbar, dialysiert nicht oder sehr schwer. Es ist in sehr verd. A. (20%) l. und wird beim Stehen unter A. wasserunl. Es giebt nicht die Biuret- u. MILLON'sche Rk. Durch Siedehitze, durch geringe Mengen freier S. und auch durch freies Alkali verliert es seine oxydierende Wirkung. Dafs die Aldehydase als Ferment anzusehen ist, geht daraus hervor, dafs sie bei der Oxydation des Salicylaldehyds zu Salicylsäure nicht verbraucht wird, denn entfernt man die gebildete Salicylsäure durch Dialyse, so besitzt der Schlauchinhalt noch die Fähigkeit, Salicylaldehyd zu oxydieren.

Die Rinde der Nebenniere vom Rinde besitzt ebenfalls das ausgeprägte Vermögen, Salicylaldehyd zu oxydieren. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 135—48. 16/8. [20/6.] Strafsburg. Physiol.-chem. Institut.) SIEGFRIED.

Martin Jacoby, *Über die fermentative Eiweifsspaltung und Ammoniakbildung in der Leber.* LOEWI (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 511; C. **98**. II. 725) hat bei Nachprüfung einer Angabe von RICHET gefunden, dafs durch Einw. von Leberfermentlsg. auf Glykokoll zwar nicht Harnstoff, wohl aber eine in A.-Ä. l. Substanz entsteht, welche leicht abspaltbaren Stickstoff enthält. Vf. beobachtet, dafs bei der Autodigestion von Lebersaft der durch Magnesia austreibbare Stickstoff zunimmt, und zwar infolge der B. von Ammoniak, das wahrscheinlich auf Kosten von Eiweifs entsteht. — Vf. bestätigt die Angaben SALKOWSKI's (Ztschr. f. klin. Med. **1891**. Suppl.) über die bei der Autodigestion der Leber, die er als Autolyse bezeichnet, auftretenden Substanzen u. findet ferner unter diesen Glykokoll. Bei mehreren Verss. gab nach 14-tägiger Autodigestion die Fl. die Tryptophanrk. Bei dieser Selbstverdauung der Leber scheint eine Auslese unter den Eiweifskörpern der Leber stattzufinden, denn selbst nach dreimonatlicher Autodigestion werden noch koagulierbare Eiweifssubstanz, aber keine Albumosen gefunden. Das eiweifsverdauende Enzym der Leber läfst sich nicht durch unvollkommene Sättigung seiner Lsg. mit Ammoniumsulfat, sondern nur durch vollständige Sättigung aussalzen. Hierdurch ist eine Trennung des Enzyms von der Aldehydase möglich. Letztere wird nicht bei der Autodigestion der Leber gestört.

Leberauszüge spalten Hippursäure und Harnstoff. — Die Autolyse geschieht auch in der lebenden Leber, denn in abgebundenen Lappen der Leber von Hunden konnte Leucin und Tyrosin nachgewiesen werden, in der normalen Leber nicht. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 148—73. 16/8. [20/6.] Strafsburg. Physiol.-chem. Institut.) SIEGFRIED.

Martin Jacoby, *Über die Beziehungen der Leber- und Blutveränderungen bei Phosphorvergiftungen zur Autolyse.* SALKOWSKI hat gezeigt, dafs bei der Autodigestion der Leber dieselben Prodd. entstehen, welche in der Leber, im Blut und im Harn bei der akuten gelben Leberatrophie beobachtet werden. In Übereinstimmung hiermit findet Vf., dafs der Amidstickstoff, und namentlich der als Ammoniak mit Magnesia austreibbare, gegen die Norm stark vermehrt ist. Es finden also bei Phosphorvergiftung in der Leber autolytische Prozesse statt. Die Phosphorleber wird überdies bei der Autodigestion schon in 24 Stdn. bis auf einen geringen Rest gel., so dafs anzunehmen ist, dafs bei der Phosphorvergiftung die Menge des proteolytischen Enzyms vermehrt ist, oder dafs neben dem proteolytischen Enzym der nor-

malen Leber noch ein anderes proteolytisches Enzym vorhanden ist. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 174—81. 16/8. [20/6.] Strafsburg. Physiol.-chem. Institut.) SIEGFRIED.

N.-Alberto Barbieri, *Vorläufige Studien über die Chemie des Gehirns.* Vf. untersuchte die Prodd., welche bei einer 12—18-stündigen Digestion des Gehirns von Säugern bei 45° entstehen. Er beobachtete Phosphorwasserstoff, weshalb er annimmt, dafs im Gehirn organische Phosphorverbb. vorkommen, in denen der Phosphor nur locker gebunden ist. Ferner wurde Ameisensäure, Buttersäure und Valeriansäure nachgewiesen. Vf. will die Bestandteile des frischen und des bei Körpertemperatur digerierten Gehirns untersuchen und so auf die Veränderungen, welche die Substanzen des Gehirns erleiden, schliefsen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 347 bis 349. [30/7.*].) SIEGFRIED.

K. Spiro, *Über die Beeinflussung der Eiweifsgerinnung durch stickstoffhaltige Substanzen.* MAUTHNER (Mediz. Jahrbücher **1874**. 347) hat beobachtet, dafs Cholin die Koagulation von Hühnereiweifs verhindert. Ebenso verhält sich Piperidin. Cholin und Piperidin bringen auch koaguliertes Eiweifs wieder in Lsg. Pyridin, Anilin, Orthotoluidin (nicht Paratoluidin) u. Xylidin wirken ebenfalls koagulationshemmend, obgleich sie Eiweifs fällen. Durch Eintritt von Nitrogruppen wird die eiweifsfällende Wirkung des Anilins aufgehoben. Ferner verhindern die Koagulation Säureamide, Amidosäuren, Harnstoffe und Senföle. Harnstoff und Sulfoharnstoff bringen bei Körpertemperatur oder Siedehitze Fibrin und koaguliertes Hühnereiweifs zunächst zum Quellen und lösen es dann auf.

Der Grund für diese Erscheinungen liegt in der basischen Eigenschaft der die Koagulation hemmenden Stoffe. Auch der Harnstoff wirkt als Base, seine koagulationshemmende Eigenschaft wird durch Zusatz von Essigsäure aufgehoben. Nach OSTWALD wird dem Harnstoff in wss. Lsg. die Formel einer Base, $CO<^{NH_2OH}_{NH_2}$, zugeschrieben. So gleicht auch das durch Einw. von Harnstofflsg. auf koaguliertes Eiweifs entstehende l. Prod. in allen wesentlichen Punkten typischem Alkalialbuminat. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 182—99. 16/8. [20/6.] Strafsburg. Physiol.-chem. Institut.) SIEGFRIED.

Adolf Magnus-Levy, *Über den Bence-Jones'schen Eiweifskörper.* Vf. fand im Harne bei „BENCE-JONES'scher Albuminurie" nur einen Eiweifskörper, Albumin und Globulin fehlten. Die Ausscheidung im Harne trat beim Erwärmen auf 50—58° ein. Der Körper löste sich beim Kochen des Harns nie vollständig auf, aber zum gröfsten Teil. Beim späteren Verlauf der Krankheit jedoch war der im Harne ausgeschiedene Eiweifskörper bei 100° völlig oder fast völlig unl. Selbst bei neutraler Rk. konnte er durch Kochen vollständig koaguliert werden. Trotzdem ist er als nicht verschieden von der BENCE-JONES'schen Albumose anzusehen, denn durch Zusatz von Chlorammonium oder Harnstoff zum Harn war es möglich, ihn bei 100° völlig zu lösen. Bei der peptischen Verdauung entstanden eine Protoalbumose, drei sekundäre Albumosen und zwei Peptone. Aus einer Lsg. des BENCE-JONES'schen Eiweifskörpers, welche etwas weniger als 40 Volum-% gesättigter Ammonsulfatlsg. enthielt, schieden sich nach 4 Monaten millimetergrofse, glitzernde Krystalle in Drusen aus, die durch Lösen in W. u. Zusatz gesättigter Ammonsulfatlsg. umkrystallisiert werden konnten.

Nach den Eigenschaften, namentlich nach der relativen Aussalzbarkeit durch Ammoniumsulfat, ist der BENCE-JONES'sche Körper nicht, wie bisher geschehen, als Heteroalbumose aufzufassen. Seine Fähigkeit, Albuminat und Syntonin zu bilden, die vollständige Koagulierbarkeit in der Hitze unter gewissen Umständen rechtfertigen es, ihn als genuinen Eiweifskörper anzusehen. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 200—38. 16/8. [20/6.] Strafsburg. Physiol.-chem. Institut.) SIEGFRIED.

Jac. Bouma, *Über die bei der Behandlung des Harnindikans mit Ferrichloridsalzsäure auftretenden rotbraunen Farbstoffe.* Der Vergleich mit reinem Indigblau und Indigrot ergab, dafs die roten u. braunen Farbstoffe, welche bei der Indikanrk. entstehen, mit Indigo übereinstimmen; sie sind daher als Indigo mitzubestimmen. Zur sicheren Isolierung des Indigos aus dem Harne behufs Titrierung mit Permanganat genügt, wenigstens für praktische Zwecke, die Reinigung des Harns mit Bleiessig u. Erhitzung des Chloroformrückstandes auf 110°. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 117—25. 16/8. [18/6.] Utrecht. Physiol. Lab. d. Univ.) SIEGFRIED.

N. Sieber, *Über die Umikoff'sche Reaktion in der Frauenmilch.* N. J. UMIKOFF (Trudy Wratschej St. Petersburgskaogo wospitatelnaogo doma 1898) hat eine *Reaktion* beschrieben, welche gestattet, das Alter der Frauenmich von Beginn der Laktation abgerechnet, zu bestimmen. Bei dieser Rk. werden 5 ccm der Milch mit 2,5 ccm 10%ig. wss. Ammoniaks 15—20 Minuten auf 60° erwärmt. Die Milch wird violettrötlich gefärbt, und zwar um so intensiver, je älter die Milch von dem Beginn der Laktation an gerechnet ist. Kuhmilch giebt bei dieser Rk. eine gelbe, höchstens gelblichbraune Färbung an. Bei der UMIKOFF'schen Rk. ist die Citronensäure von Bedeutung. 0,5—8%ige Milchzuckerlsgg. mit etwas Citronensäure versetzt, geben die UMIKOFF'sche Rk. Der Umstand, dafs die Kuhmilch die Rk. nicht giebt, ist auf den grofsen Kalkgehalt derselben zurückzuführen, da Citronensäure durch Kalk bei Ggw. von Ammoniak gefällt wird. — Die UMIKOFF'sche Rk. gestattet, das Alter der Frauenmilch vom 4. bis 8. Monat zu diagnostizieren, vom 8. Monate ab ist die Rk. unsicher. (Ztsch. physiol. Ch. **30**. 101—12. 16/8. [10/6.] Petersburg. Lab. v. NENCKI.) SIEGFRIED.

L. Camus und **E. Gley**, *Wirkung der Flüssigkeit der äufseren Prostata des Igels auf die Flüssigkeit der Samenbläschen; die Natur dieser Wirkung.* Vff. haben früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **1899**. 5/6.) gezeigt, dafs die Fl. der äufseren Prostata des Igels die Fl. der Samenbläschen desselben Tieres koaguliert; ferner, dafs das Prostatasekret verschiedene geformte Elemente, wie rote Blutkörperchen, Milchkügelchen, Spermatozoen agglutiniert. Es erhebt sich die Frage, ob nicht die als Koagulation angesprochene Erscheinung auf eine Agglutination zurückzuführen ist. Thatsächlich spricht das Verhalten des Prostatasekretes nicht für das Vorhandensein eines eine Koagulation bewirkenden Enzyms; das Sekret besitzt aber agglutinierende Eigenschaften. Die scheinbare Koagulation der Fl. der Samenbläschen besteht daher in Agglutination der vielen feinen geformten Elemente und in einer Fällung eines Eiweifskörpers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 351—53. [30/7.*].) SIEGFRIED.

L. Camus und **E. Gley**, *Über einige Eigenschaften und Reaktionen der Flüssigkeit der inneren Prostata des Igels.* Die Fl. der inneren Prostata des Igels ist eine stark alkal. reagierende Fl., die reich an koagulierbarem Eiweifs ist. Wird der durch A. erhaltene Nd. ausgewaschen, getrocknet u. mit W. behandelt, so geht die agglutinierende Substanz in die wss. Lsg. über. Die Substanz diffundiert nicht, ihre Wirksamkeit wird nicht durch Neutralisation mit Salzsäure, auch nicht durch Erhitzen auf 76° zerstört. Die agglutinierende Wirkung beruht nicht auf der Ggw. eines Enzyms. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 353—55. [30/7.*].) SIEGFRIED.

Th. Panzer, *Zur Kenntnis der menschlichen Chylusflüssigkeit.* Die Unters. verschiedener Portionen der Chylusfl. eines Patienten ergab Zahlen für W., feste Stoffe, organische Substanzen und anorganische Salze, welche zeigen, dafs die Konzentration der Chylusfl. grofsen Schwankungen unterliegt. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 113—16. 16/8. [10/6.] Wien. Lab. f. med. Chem.) SIEGFRIED.

A. Desgrez und **V. Balthazard**, *Die Anwendung der Regeneration eingeschlos-*

sener Luft mit Hilfe von Natriumsuperoxyd auf den Menschen. Vff. haben einen Apparat konstruiert, welcher gestattet, die in einem engen Raum, in dem sich ein Mensch befindet, abgeschlossene Luft zu erneuern. In dem App. fällt kontinuierlich Natriumsuperoxyd in ein Gefäfs mit W. Durch einen kleinen elektrischen Ventilator wird die Luft im App. gemischt und durch eine Kühlvorrichtung die Temperatur konstant gehalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 429—31.) SIEGFRIED.

Julius Schütz, *Zur Kenntnis der quantitativen Pepsinwirkung.* E. SCHÜTZ (Ztschr. physiol. Ch. **19**. 577) hat nachgewiesen, dafs die Mengen der in einer bestimmten Zeit gebildeten peptischen Verdauungsprodd. innerhalb bestimmter Grenzen den Quadratwurzeln aus den relativen Pepsinmengen proportional sind. Hierbei bediente er sich als Mafs für die Verdauung der Linksdrehung der Fl. Später hat BORISSOW (Inaug. Diss. Petersburg **1891**) das Gesetz bestätigt, indem er mit Hilfe der Methode von METT die Verdauungsgröfse bestimmte. Vf. hat die Richtigkeit der E. SCHÜTZ'schen Formel an nicht koaguliertem Hühnereiweifs geprüft und bestätigt. Er bestimmte als Mafs der Verdauung den nicht koagulablen Stickstoff. — Zwischen der SCHÜTZ'schen Regel und dem Gesetze der Dissociation besteht eine Ähnlichkeit, da die Konzentration der dissociierten Moleküle bei geringfügiger Dissociation proportional der Quadratwurzel aus der Gesamtkonzentration ist. Wenn das Pepsin beim Lösen in W. zum geringen Teile in zwei Komplexe zerfällt, von denen einer katalytisch wirksam ist, so würde die SCHÜTZ'sche Regel als Ausdruck der Dissociationsformel für den Fall geringfügiger Dissociation anzusehen sein. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 1—14. 16/8. [4/6.*] Strafsburg. Physiol.-chem. Inst.) SIEGFRIED.

Otto Maas, *Über die ersten Spaltungsprodd. des Eiweifses bei Einwirkung von Alkali.* Es sollte vor allem untersucht werden, ob Albumosen und Peptone bei der Einw. von Alkali auf Eiweifs entstehen. Reagensglasverss. ergaben, dafs Eiereiweifs sehr schnell von Alkali zers. wird. Hierbei entstehen neben Albuminat nur sehr geringe Mengen Albumosen, aber keine Peptone. Ebenso wie Eieralbumin verhielt sich Serumalbumin. — Unter den Zersetzungsprodd. durch Alkali findet sich eine in W. unl., aber in A. l. Albumose, die *Alkalialbumose.* Zur Darst. derselben werden 40 g käufliches, lufttrockenes Eieralbumin 3—4 Stunden mit 1 l ca. Normalkalilauge auf dem kochenden Wasserbade erwärmt; zu dem Filtrate wird so lange Essigsäure zugesetzt, als noch ein Nd. entsteht. Der Nd. wird mit 50—60%ig. A. ausgekocht. Schon beim Erkalten dieser verd. alkoh. Lsg. scheidet sich Alkalialbumose aus, sie wird durch W., am besten durch Aceton weiter ausgeschieden und durch Lösen in verd. A. und Fällen mit Aceton gereinigt. Die Alkalialbumose ist unl. in k., swl. in kochendem W., etwas l. in k., reichlich in kochendem verd., swl. in absolutem A., unl. in Aceton und Ä. Sie löst sich leicht in schwach alkal. W. und ist aus dieser Lsg. durch Essigsäure fällbar und nur swl. im Überschufs von Essigsäure.

Verd. Salzlsgg. lösen die Substanz nicht mehr als W. Durch wenig Salzsäure hergestellte wss. Lsgg. werden mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Quecksilbernitrat, Pikrinsäure und Bromwasser gefällt. Eine unter Zusatz von Ammoniak dargestellte möglichst neutrale Lsg. wird nicht durch Salze der alkal. Erden, wohl aber durch Salze der Schwermetalle gefällt. In der alkoh. Lsg. erzeugt Pikrinsäure keinen Nd. Die Alkalialbumose giebt sehr intensive Biuret- und MILLON'sche Rk., ferner die Rkk. von MOLISCH mit α-Naphtol und von ADAMKIEWICZ u. enthält bleischwärzenden Schwefel. Sie scheint der Trypsinwirkung zu widerstehen. Die Substanz besafs die Zus.: C = 53,57%, H = 7,19%, N = 13,62%, S = 2,13%. Die Alkalialbumose wird durch Ammoniumsulfat fast vollkommen ausgesalzen, geht beim Kochen mit sehr verd. S. in Lsg. u. wird beim Erkalten dieser Lsgg. wieder ausgeschieden. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 61—74. 16/8. [4/6.*] Strafsburg. Physiol.-chem. Inst.) SIEGFRIED.

Meinhard Pfaundler, *Zur Kenntnis der Endprodukte der Pepsinverdauung.* E. Zunz (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 132; C. **99**. II. 561) hat beobachtet, daſs bei der peptischen Verdauung in groſsen Mengen Sustanzen entstehen, welche die Biuretrk. nicht geben und zum Teil durch Phosphorwolframsäure fällbar, zum Teil nicht fällbar sind. Diese Substanzen entstehen namentlich, wenn die Verdauung in verd. Lgg. vor sich geht. Vf. hat Verss. angestellt, solche Substanzen aus Verdauungsgemischen, welche 6 Mon. digeriert waren, zu isolieren. Es gelang nicht, irgend welche Amidosäuren abzuscheiden, so daſs die B. dieser SS. unwahrscheinlich ist. — Vf. erhielt aus den Peptonen ein in Ä. l. Prod., das intensive Biuretrk., die Rk. auf den aromatischen Kern des Eiweiſses nur schwach, jene auf Kohlehydratkerne gar nicht gab. (Ztschr. physiolog. Chem. **30**. 90—100. 16/8. [4/6.] Straſsburg. Physiol.-chem. Inst.) Siegfried.

M. Cloetta, *Kann das medikamentöse Eisen nur im Duodenum resorbiert werden?* Auf mkr. Wege zeigt Vf., daſs die Resorption von Eisen bei weiſsen Mäusen nicht nur im Duodenum, sondern auch im Anfangsteil des Dünndarms geschieht. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **44**. 363—67. Zürich. Anatom. Inst.) Siegfried.

Eugen Petry, *Über die Ausscheidung von leicht abspaltbarem Schwefel durch den Harn.* Zur Bestimmung der leicht abspaltbaren Schwefelsäure wurde die Methode von N. Schulz (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 16; C. **98**. II. 116) verwendet. Die Menge der abspaltbaren Schwefelsäure im Harne betrug beim Hunde 1—3% des Gesamtschwefels, gleichviel ob dieser nur mit Fleisch oder daneben mit Kohlehydraten und Fetten gefüttert wurde. Die Werte sind nicht viel höher als die beim Eiweiſshunger gefundenen, während hier der Gesamtschwefel wesentlich vermindert ist, so daſs bei Unterss. über das Verhältnis des abspaltbaren Schwefels zum Gesamtschwefel eine ungenügende Eiweiſszufuhr, die eine relative Steigerung des abspaltbaren Schwefels bewirkt, zu vermeiden ist. Nach Verfütterung verschiedener Proteïnstoffe von Caseïn, Blutalbumin, Albumosen wurden Werte für abspaltbaren Schwefel im Harne gefunden, die zeigen, daſs der Gehalt der verfütterten Proteïnstoffe an abspaltbarem Schwefel nicht maſsgebend für den Gehalt des Harns an abspaltbarem Schwefel ist. Deshalb sind die Stoffe des Harnes, welche abspaltbaren Schwefel enthalten, nicht als Zersetzungsprodd. der Nahrung, sondern als von dieser unabhängige Stoffwechselprodd. anzusehen.

Durch Verfütterung von Spargelsprossen, die nach Hofmeister (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **33**. 205; C. **94**. I. 641) einen wasserlöslichen Körper, der reich an abspaltbarem Schwefel ist, enthalten, war der abspaltbare Schwefel des Harns wesentlich vermehrt, aber auch der Gesamtschwefel, so daſs das Verhältnis beider fast nicht verändert war. Da nach Lang (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **34**. 247; C. **94**. II. 796) Einfuhr von Fettsäurenitrilen in den Organismus eine Steigerung der Rhodanausscheidung bewirkt, war anzunehmen, daſs hierdurch der abspaltbare Schwefel des Harnes vermindert wird. Verss. mit Acetonitril ergaben jedoch, daſs durch Verfütterung dieses Nitriles das Verhältnis des abspaltbaren Schwefels zum Gesamtschwefel nicht vermindert wird. — Bei Phosphorvergiftung war die relative Menge des abspaltbaren Schwefels nur wenig vermehrt, ebenso ergab die Unters. menschlicher Harne im Falle von Lebercirrhose u. Leukämie keine anormalen Werte für den abspaltbaren Schwefel.

Der Harn verschiedener Tierarten enthält relativ verschiedene Mengen abspaltbaren Schwefels. Die Prozente des abspaltbaren Schwefels vom Gesamtschwefel betragen beim Pferd 1,22; beim Hund 1,01—3,02; beim Menschen 3,33—4,3; beim Kaninchen 8,22; bei der Gans 8,39. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 45—60. 16/8. [4/6.] Straſsburg. Physiol.-chem. Inst.) Siegfried.

Adolf Jolles und **Ferdinand Winkler**, *Über die Beziehungen des Harneisens*

zum Bluteisen. Vff. finden durch Bestimmungen mit dem Ferrometer als Mittelzahl für die tägliche Eisenausscheidung im Harn beim gesunden Erwachsenen 8 mg, als Mittelzahl für 1 l Harn 5,8 mg. Als Eisenkoëffizient wird das Verhältnis zwischen den ‰ für Blut und Harn gefundenen Zahlen für Eisen bezeichnet, wobei die in einem Liter Harne enthaltene Eisenmenge gleich eins gesetzt wird. Für den gesunden Erwachsenen ist dieser Eisenkoëffizient im Mittel 104,6. Pathologisch sinkt der Eisenkoëffizient oft sehr herab, bei Anaemia gravis wurde er bis 7,2 gefunden. Hierbei ist die Eisenausscheidung bedeutend, auf das Sechsfache, gesteigert. Bei Chlorose war die Eisenausscheidung normal, der Eisenkoëffizient herabgesetzt, wenn auch bei weitem nicht so wie bei Anämie. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **44**. 464—76. 23/8. Wien. Chem.-mkr. Lab. von M. und Ad. Jolles.) Siegfried.

Narziss Ach, *Über die diuretische Wirkung einiger Purinderivate.* Die Dimethylxanthine wirken beim Kaninchen am stärksten diuretisch, und zwar Theophyllin und Paraxanthin viel stärker als Theobromin. Von den untersuchten Monomethylxanthinen wirkt noch 3-Methylxanthin diuretisch, während Heteroxanthin die Harnmenge fast nicht steigert. Xanthin, Isocaffeïn, Desoxycaffeïn, Desoxytheobromin wirken nicht diuretisch. Das Vorhandensein von Methylgruppen in 1,3- u. in 1,7-Stellung scheint für die diuretische Wirkung von gröfserer Bedeutung, als das in 3,7-Stellung zu sein. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **44**. 319—48. 23/8. Strafsburg. Lab. f. exper. Pharmakologie.) Siegfried.

R. Wybauw, *Beitrag zur Kenntnis der pharmakologischen Wirkung der Stoffe aus der Digitalisgruppe.* Helleboreïn bewirkt bei innerlicher Anwendung eine Vergröfserung des Pulsvolums und Zunahme des Blutdruckes und der Arbeit. Hierauf folgt eine schnelle Abnahme der Arbeit, des Blutdruckes, des Pulsvolums und der Pulszahl. Es bewirkt schliefslich systolischen Stillstand. Das Helleboreïn wirkt also auf die Muskulatur, indem es die Elastizität derselben steigert, u. auf alle Nervenelemente des Herzens. (Arch exp. Pathol u. Pharmak. **44**. 434—50. 23/8. Strafsburg. Lab. f. exper. Pharmakologie, und Brüssel. Therapeutisches Inst.) Siegfried.

C. Osterwald, *Über den Einfluſs der Sauerstoffatmung auf die Strychninwirkung.* Sauerstoffzufuhr setzt die Wirkung des Strychnins erheblich herab, umgekehrt erhöht Sauerstoffmangel die Strychninwirkung. Der Einfluſs des Sauerstoffs dürfte nach Vf. nur auf die durch die wechselnde Sauerstoffspannung bedingten Veränderungen in den Oxydationsvorgängen des Organismus zurückgeführt werden können. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **44**. 450—63. 23/8. Göttingen. Pharmak. Inst.) Siegfried.

Analytische Chemie.

J. Wolff, *Volumetrische Bestimmung der Borsäure.* Unter Verwendung des vom Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1128; C. **1900**. I. 1242) beschriebenen neuen Indikators, des Ferrisalicylats, läfst sich die Titration der Borsäure in ihren Salzen folgendermafsen ausführen: Zur Boratlsg. setzt man eine bekannte Menge titrierter Schwefelsäure, titriert mit Lauge, bis die Farbe des Ferrisalicylats in krapprot umschlägt, giebt dann Glycerin und Phenolphtaleïn zu und titriert weiter bis zur Rotfärbung. Ein Säuregehalt des Glycerins ist zu berücksichtigen. Soll freie Borsäure neben Boraten bestimmt werden, so titriert man einmal direkt die wss. Lsg., das zweite Mal verfährt man in obiger Weise. (Ann. Chim. anal. appl. 5. 293 bis 294. 15/8.) Woy.

P. Cazeneuve, *Über das Diphenylcarbazid als sehr empfindliches Reagens auf einige Metallverbindungen.* Das Diphenylcarbazid geht unter dem Einflusse gewisser

Metalloxyde u. Salze unter Verlust zweier Atome Wasserstoff in Diphenylcarbazon über. Die entstehenden Metallverbb. sind intensiv gefärbt. So geben Kupfersalze mit dem Diphenylcarbazid eine schöne violette Färbung, die von Benzin aufgenommen wird und durch eine Lsg. von Ferrocyankalium nicht zerstört wird. Die Quecksilbersalze geben eine veilchenblaue Färbung, die Eisensalze die Farbe der Pfirsichblüte, die unter dem Einflusse von Ferrocyankalium in die der Blätter übergeht. Die Metalle sind in Verdünnungen von 1 : 100 000 noch sehr gut nachweisbar. Die Färbungen werden durch Mineralsäuren u. organische SS. im Überschusse zerstört. Die anderen Metalle geben nicht solche Färbungen, so daſs ein Irrtum ausgeschlossen ist.

Das Diphenylcarbazid ist ferner geeignet, Chromsäure in Verdünnungen von 1 : 1 000 000 nachzuweisen. Man säuert die wss. Lsg. der Chromsäure mit Salzsäure stark an und giebt Diphenylcarbazid als Pulver im Überschusse hinzu. Es entsteht eine prachtvoll violette Farbe, die gegen SS. beständig ist, weshalb eine Verwechselung mit den durch oben genannte Metallsalze entstehenden Färbungen ausgeschlossen ist. Die Farbe geht nicht in Benzin, wohl aber in Amylalkohol über. Die Rk. ist empfindlicher als die bekannte Rk. auf Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd.

Das Diphenylcarbazid muſs weiſs u. völlig rein sein. Zu dem Zwecke krystallisiert man es aus konz. Essigsäure oder besser aus Aceton um und trocknet es bei 60°. Zu den Rkk. auf Metallsalze wird eine Lsg. des Diphenylcarbazids in Benzin verwendet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 346—47. [30/7.*].) SIEGFRIED.

Joh. Koenigsberger, *Platintiegel zur Alkalibestimmung nach Lawr. Smith.* Zur Bestimmung der Alkalien in Silikaten hat LAWR. SMITH (LIEBIG's Ann. **159**. 82) die Aufschlieſsung derselben mit einem Gemisch von Calciumcarbonat und Salmiak durch Glühen in einem Platintiegel angegeben. Nach CLARKE u. HILLEBRAND ist diese Methode genauer und einfacher als die Aufschlieſsung mit Flufs- u. Schwefelsäure oder mit Barythydrat. Statt einen besonders hohen Platintiegel zu verwenden, hat Vf. bei HERÄUS-Hanau sich einen cylindrischen Platinaufsatz für seinen gewöhnlichen Platintiegel anfertigen lassen, der völlig dicht aufsitzt. Von den Reagenzien sind NH_4Cl und Ammoncarbonat von MERCK-Darmstadt alkalifrei, das Calciumcarbonat purriss. praecip. pro analysi enthält in 10 g 47 mg Alkalien, muſs also noch gereinigt werden. (Chem.-Ztg. **24**. 690. 15/8.) WOY.

Wavelet, *Bestimmung des Kaliums durch Phosphormolybdänsäure.* In der Veröffentlichung von WÖRNER (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **10**. 4; C. **1900**. I. 517) teilt Vf. mit, daſs eine gleichlautende Arbeit des Vf.'s von der Société industrielle du Nord de la France 1898 preisgekrönt u. in dem Berichte dieser Gesellschaft veröffentlicht worden ist. 140 g Na_2CO_3 und 20 g Na_2HPO_4 werden in 500—600 ccm W. gel., 70 g frisch geglühter MO_3, dann 200 ccm HNO_3 zugegeben, zum Liter aufgefüllt und nach 24 Stunden filtriert, 10 ccm Lsg. enthalten 1 g Natriummolybdat u. 0,2 g Natriumphosphat. Das Reagens giebt mit Kalium-, Ammon- und Thalliumsalzen, sowie Alkaloiden einen gelben Nd., l. in NH_3, unl. in HNO_3. In diesem Nd. kann der Molybdängehalt wechseln, das Verhältnis von $K_2O : P_2O_5$ ist aber konstant 1,99.

Zur Bestimmung des Kaliums in Salzen löst man 10 g : 200 ccm, giebt zu 20 ccm einen Überschuſs des Reagens, bringt auf dem Wasserbade zum Trocknen, zerreibt den Rückstand zu Pulver, giebt 40 ccm HNO_3 1 : 10 zu, erhitzt auf dem Wasserbade und filtriert nach dem Erkalten. Ob ein Überschuſs des Reagens vorhanden ist, erkennt man durch die Blaufärbung des Filtrats mit Ferrosulfat oder Zinnchlorür oder durch Eintreten eines gelben Nd. mit Ammonmolybdat. Der mit verd. HNO_3 gut ausgewaschene Nd. wird mit NH_3 gel., die Lsg. durch Magnesiamixtur gefällt und das gefundene $Mg_2O_7P_2$ durch Multiplikation mit 0,64 auf K_2O umgerechnet.

Statt den Nd. von Ammonmagnesiaphosphat zu wägen, kann man ihn mit Bleinitrat titrieren. Man löst den Nd. durch 20 ccm HNO_3 1:20 vom Filter, neutralisiert nach Zusatz von Phenophtaleïn mit NH_3, giebt 1 ccm Essigsäure zu, füllt zu 100 ccm auf, giebt zu 50 ccm 5 ccm einer 5%ig. Natriumacetatlsg. und titriert mit einer 3,5%ig. Bleinitratlsg., bis ein Tropfen der Fl. mit einer KJ-Lösung sich gelb färbt. Die zweiten 50 ccm der Fl. dienen zur Kontrolle. Von den verbrauchten Kubikzentimetern Bleinitrat sind so viel Kubikzentimeter abzuziehen, als man bei einem blinden Vers. mit 50 ccm W. bis zum Eintritt der Endrk. verbraucht. Durch Multiplikation der korrigierten Kubikzentimeter Bleinitrat mit 1,99 erhält man den Prozentgehalt K_2O in der untersuchten Substanz. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 289 bis 292. 15/8.) Woy.

J. Werder, *Zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harn.* Bei der Methode Schumacher und Jung (Z. anal. Ch. **39**. 12; C. **1900**. I. 516) wird das zu Metall reduzierte Hg durch ein Röhrchen mit Goldasbest filtriert, in Goldamalgam überführt u. aus dem Gewichtsverlust des Röhrchens beim Glühen im trocknen Luftstrome erhalten. Vf. vermißt hierbei den sicheren Nachweis, daß der Glühverlust des Filtrieramalgamierröhrchens wirklich von ausgetriebenem Hg herrührt. Er setzt deshalb auf das Röhrchen vermittelst eines Asbestpfropfens ein zweites Röhrchen auf, in dessen bauchiger Erweiterung das Hg sich abscheidet und durch ein Kryställchen Jod in rotes HgJ_2 überführt wird. (Z. anal. Chem. **39**. 358—59. Juli. Chem. Lab. d. Kantons St. Gallen.) Woy.

F. Utz, *Verflüchtigung des Sublimats mit den Wasserdämpfen und Bestimmung des Sublimatgehaltes in Verbandstoffen auf maßanalytischem Wege.* Bei der Methode von Lehmann (Pharm. Ztg. **45**. 208; C. **1900**. I. 876) ist eine Sublimatlsg. auf ca. 20 ccm einzudampfen. Entgegen der Behauptung von Rupp (S. 213), daß sich Sublimat auch bei Ggw. von NaCl beim Abdampfen verflüchtigt, behauptet Vf., daß dies nicht der Fall ist, nur muß man rein mechanische Verluste zu vermeiden wissen, was am besten durch Verwendung von Erlenmeyer-Kölbchen als Abdampfgefäße geschieht.

Vf. hat die Lehmann'sche Methode dahin abgeändert, daß er nach der Gleichung:

$$HgCl_2 + 3H_2O_2 + 2KOH = Hg + 2KCl + 4O + 4H_2O$$

100 g der sonst in gleicher Weise aus dem Verbandzeuge hergestellten Lsg. mit 5—10 ccm H_2O_2 versetzt, das Gemisch unter öfterem Umschütteln gelinde erwärmt, das überschüssige $^1/_{100}$ n. Alkali dann wieder in alter Weise zurücktitriert. Der Säuregehalt des H_2O_2 ist zu beachten oder reinstes H_2O_2 zu verwenden. Sublimat und Sublimatpastillen können in gleicher Weise, aber nur in sehr verd. Lsgg., und mit $^1/_{100}$ n. Fll. untersucht werden. (Pharm. Ztg. **45**. 626—27. 15/8.) Woy.

H. Bornträger, *Zur Analyse des Phosphorkupfers.* 0,5 g werden in 10 ccm HNO_3, D. 1,4, gel., die Lsg. mit NH_3 stark alkal. gemacht, Kohle, Fe_2O_3 und SiO_2 abfiltriert, im Filtrat Kupfer mit Schwefelammon h. gefällt u. als Cu_2S nach Rose gewogen. In etwas eingeengtem Filtrat wird die Phosphorsäure direkt mit Magnesiamischung gefällt. Pb, Cd, Zn sind nur in Spuren vorhanden. Phosphorkupfer enthält durchschnittlich 86—85% Kupfer, 14—19% Phosphor, 0,5—1% SiO_2, Eisen und Kohle. (Z. anal. Ch. **39**. 360. Juli. [März.] Hannover.) Woy.

Dmitry Balachowsky, *Über die elektrolytische Bestimmung des Kadmiums.* Entgegen den bisherigen vergeblichen Verss. (s. Heidenreich, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1585; C. **96**. II. 316) gelingt es, Kadmium quantitativ in reinem, krystallinischem, gut haftendem, metallischem Zustande an der Kathode niederzuschlagen,

und zwar auf folgende Weise: Man l. 1,5—2 g Kadmiumsulfat in 150 ccm W., fügt Essigsäure hinzu (5 ccm für 1 g) und elektrolysiert in einer verkupferten CLASSEN'schen Schale bei 60°. Im Anfang $V = 2{,}8$, $ND\,100 = 0{,}4$ Amp.; am Schluſs $V = 3{,}5$, $ND\,100 = 0{,}6$ Amp. Man prüft mittels Schwefelammonium oder einer dritten Elektrode. Man kann dann den Strom unterbrechen, wäscht den Nd. mit W. und mit A. und trocknet bei 100°. Das erhaltene Metall hält sich an der Luft. — Man kann auch das Kadmium in gleicher Weise wie Vf. es für Wismut angegeben (S. 544) bestimmen, einmal durch 6—8-stünd. Elektrolyse von 2 g Kadmiumsulfat in 150 ccm W. und 3 g Harnstoff bei $ND\,100 = 0{,}3$, $V = 2{,}5$, $T = 40$—60°, und zweitens durch 8—10-stündige Elektrolyse einer gleichen Menge Sulfat in 120 ccm W. und 6 ccm Form- oder Äthylaldehyd bei $ND\,100 = 0{,}4$—$0{,}6$, $V = 2{,}5$—$3{,}3$ u. $T = 50°$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 384—87. 6/8. Lab. von MOISSAN.) ROTH.

H. Borntträger, *Rasche Wolframprobe, sowie Analyse von Wolframerzen und Wolframrückständen.* Zu einer sogen. Probeanalyse schmilzt Vf. 1 g des fein zerriebenen Erzes 1 Stunde lang mit 10 g calcinierter Soda, laugt aus, filtriert, glüht den Rückstand und erhält aus der Differenz dieses zu 100% die Wolframsäure bis auf 5% genau, was für rasche Proben genügt. Zu einer genauen Bestimmung schlieſst Vf. in gleicher Weise auf, bringt die Lsg. der Schmelze auf 250 ccm, läſst 100 ccm des Filtrats in eine Mischung von 15 ccm konz. Salpetersäure und 45 ccm konz. Salzsäure einfliefsen, dampft in geräumiger Porzellanschale ein bis staubtrocken, nimmt mit einer Lsg. von 100 g Salmiak, 100 g konz. Salzsäure, 1000 g W. auf, filtriert, l. den Rückstand, der auſser Wolframsäure noch Kieselsäure und Zinnoxyd enthält, in warmem Ammoniak, wäscht damit das Filter aus, läſst nochmals in eine Mischung von 15 ccm konz. Salpetersäure und 45 ccm konz. Salzsäure einfliefsen, wie oben, und verdampft abermals bis staubtrocken.

Die so erhaltene und wie oben ausgewaschene Wolframsäure ist frei von Kieselsäure und Zinnoxyd und kann nach dem Glühen direkt gewogen werden. Soll Wolframmetall untersucht werden, welches auſser Wolfram noch Sauerstoff, Kohlenstoff, Antimon, Eisen und Kieselsäure enthält, so muſs dasselbe vorher ½ Stunde geglüht werden und der Schmelze mit Soda eine Messerspitze Salpeter zugesetzt werden. Das Wolframmetall des Handels enthält im Mittel 95—97,5% Wolfram; es kommt indessen auch ein sogen. Tiegelwaschwolfram mit 92—93% vor, welches statt schwarz mehr braunschwarz erscheint. Auch bei Legierungen von Wolfram mit Kupfer, Eisen, Nickel etc. verfährt man genau so. Die Fällung mit salpetersaurem Hg kann Vf. für die Praxis nicht empfehlen.

Ein Wolframerzrückstand bestand nach dem Auslaugen des wolframsauren Natriums aus 38% Gangart und SiO_2, 48,6% Al_2O_3 und Fe_2O_3, 4,7% WO_3, 4,5% Sb_2O_3, 0,5 SnO_2, 2,3% CuO, 4,0% Ni_2O_3 und Co_2O_3, Spuren CaO und MgO. (Z. anal. Ch. **39**. 361—62. Juli. [April.] Hannover.) WOY.

Alexandre Girard, *Bestimmung des Goldes in tellur- und schwefelhaltigen Mineralien.* Solche Mineralien geben ihr Gold auch nach dem Rösten und Entschwefeln schwer an das Bleikorn ab, dagegen leicht, wenn man 0,10—0,20 g Silber zugiebt. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 287. 15/8.) WOY.

Truchon, *Ein neuer Farbstoff für Rotweine.* Neuerdings ist in Rotweinen ein neuer, unter dem Namen Toulouser Rot gehender Farbstoff beobachtet worden, der aus einem gelben, blauen und roten Körper zusammengesetzt ist und sich auf die übliche Weise nicht nachweisen läſst, z. B. von Amylalkohol nicht aufgenommen wird. Zu seinem Nachweis bringt man 50 ccm Wein in eine Porzellanschale von 7—8 ccm Durchmesser, säuert mit 2 ccm Schwefelsäure 1 : 10 an, bringt ein Stückchen Wolle hinein u. kocht genau 5 Minuten. Die Wolle wird sofort ausgewaschen,

ist bei Ggw. des Farbstoffs lebhaft erdbeerfarben, bei nicht gefärbtem Wein schwach schmutzig graurot gefärbt. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 292—93. 15/8. Städt. Lab. Paris.) Woy.

A. Klett, *Nachweis von Indican im pathologischen Harn.* Zu 10 ccm Harn setzt man 5 ccm 25%ig. Salzsäure, einen Krystall von Ammoniumpersulfat oder eine Lsg. dieses Salzes und dann Chlf. Letzteres zeigt durch Blaufärbung das Vorhandensein von Indican im Harne an. Da Ammoniumpersulfat überdies ein scharfes Reagens auf Eiweiſs ist und mit Gallenfarbstoff eine grüne Zone giebt, so ist es durch seine dreifache Verwendung in der Harnanalyse recht brauchbar. (Chem.-Ztg. **24**. 690. 15/8. Basel.) Woy.

L. Magnier de la Source, *Zur Bestimmung des Weinsteins in Weinen.* Die Lsg. der Frage, wieviel Weinsäure in einem Weine in Form von Weinstein vorhanden ist, stöſst bei der Methode Berthelot und Fleurieu auf beinahe unüberwindliche Schwierigkeiten. Zunächst ist anzunehmen, daſs ein Teil des gefundenen Weinsteins sich erst auf Zusatz des A.-Ä.-Gemisches bildet. Ferner haben die Genannten gezeigt, daſs der Weinstein sich schnell abscheidet, wenn einer seiner Komponenten in erheblichem Überschuſs vorhanden ist, dagegen nur unvollkommen, bei annähernd gleichwertigen Gehalt an Weinsäure u. Kali. Zwei Weine mit thatsächlich gleichem Weinsteingehalt können daher bei der Analyse sehr verschiedene Gehalte zeigen, und selbst ein mehrtägiges Stehenlassen bessert hieran nicht viel. Daher ist stets ein Überschuſs eine der Komponenten anzuwenden, entweder von Kali, wenn die Weinsäure, von Weinsäure, wenn Kali vollständig bestimmt werden soll. Sehr empfehlenswert ist der Zusatz des Kalisalzes in Form von KBr (etwa 0,05 g), von dem auch ein groſser Überschuſs nichts schadet. Alsdann stimmen die Ergebnisse dieser Methode mit denjenigen vom Vf. (Ann. Chim. anal. appl. **3**. 37; C. **98**. I. 755) überein. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 281—85. 15/8.) Woy.

Ferdinand Jean, *Bestimmung der Milchsäure im Handelsprodukte.* Die Milchsäure wird in der Gerberei immer häufiger verwendet. Da die Handelsware wechselnde Mengen freier Mineralsäuren, Oxalsäure, flüchtiger organischer SS. u. verschiedener Salze enthält, so ist die Bestimmung des Milchsäuregehaltes von Wichtigkeit. Vf. titriert hierzu in 5 oder 10 ccm der Lsg. die Gesamtsäure. Das gleiche Quantum wird auf dem Wasserbade eingedampft, nach Zusatz von je 10 ccm W. das Abdampfen zweimal wiederholt und die zurückgebliebene nicht flüchtige S. wieder titriert. Eine weitere Menge wird ebenfalls mehrfach eingedampft, dann durch Zusatz von gefälltem $BaCO_3$ neutralisiert, aufgekocht und filtriert. Das Filtrat wird abgedampft und bei mäſsiger Hitze geglüht, der Rückstand abfiltriert, bis zum Aufhören der Alkalität im Waschwasser gewaschen, das $BaCO_3$ auf dem Filter mit einem Überschuſs titrierter HCl gel. und durch Rücktitration bestimmt. Aus der zur Zus. des $BaCO_3$ nötigen Menge HCl berechnet man die Milchsäure, 1 ccm $^1/_{10}$ n. S. = 9 mg Milchsäure. (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 285—86. 15/8.) Woy.

Jos. Hanuš, *Quantitative Bestimmung der Aldehyde mittels Hydraxine. I. Bestimmung des Vanillins.* Als Ausgangsmaterial der folgenden Verss. diente ein Vanillin F. 82°, vollkommen farblos, in konz. H_2SO_4 mit citronengelber Farbe l., welches mit β-Naphtol und Schwefelsäure eine smaragdgrüne Färbung gab, nach Welmans titriert 99,89% Vanillin enthielt u. frei von Vanillinsäure war. *Vanillinbenzoylhydraxon*, $C_{15}H_{14}O_3N_2$, scheidet sich aus wss. Lsg. von Vanillin u. Benzoylhydrazin allmählich und unvollkommen ab. Weiſse Nadeln in strauchförmigen Aggregaten, F. 124,5° (unkorr.), swl. in PAe. Das *Vanillinbenzylphenylhydraxon* ist zur quantitativen Bestimmung des Vanillins ebenfalls nicht geeignet, da es sich gleich-

zeitig mit dem Hydrazin abscheidet, desgleichen das *Vanillindiphenylhydrazon*, da es sich milchig abscheidet und schlecht filtrierbar ist. Das *Vanillin-α-naphtylhydrazon* fällt aus einer h. wss. Vanillinlsg. als körniger gelblicher Nd., F. 132—133°, nach mehrfacher Reinigung F. 140°, zers. sich beim Trocknen bei 90°, ist schlecht filtrierbar. *Vanillindiphenylendihydrazon* wird unvollkommen als schleimiger orangeroter Nd. abgeschieden, swl. in A., Ä. und Xylol, sll. in Aceton, zers. sich beim Trocknen bei 90°.

Vanillin-β-naphtylhydrazon, glänzende, schwarzbraune Blättchen, beim Trocknen etwas nachdunkelnd, l. in A., Ä., Aceton, Chlf., Xylol, aus letzterem in Schuppen mit rosaroter Farbe und Perlmutterglanz ausfallend, F. 182°, aus wss. Lsg. F. 179°. Die Verb. eignet sich zur quantitativen Bestimmung des Vanillins. Zu der wss. Vanillinlsg. wird so viel wss. β-Naphtylhydrazinlsg. gegeben, daſs auf 1 Tl. Vanillin 2—3 Teile Hydrazin kommen, nach fünfstündigem Stehen durch einen Goochtiegel filtriert, mit h. W. gewaschen und bei 90° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden bei sieben mitgeteilten Analysen 98,44—101,4% des eingewogenen Vanillins wiedergefunden.

Vanillin-p-bromphenylhydrazon, $C_{14}H_{13}O_2N_2Br$, F. 145,5°, aus Xylol in stark glänzenden Blättchen, unl. in PAe., l. in A., Ä., Chlf., Xylol, eignet sich ganz vorzüglich zur Bestimmung des Vanillins. Auf 1 Tl. Vanilin werden 2—3 Tle. Hydrazin in 50 ccm W. h. gel., filtriert und die wss. Vanillinlsg. bei etwa 50° gefällt, nach 4—5 Stunden durch Goochtiegel filtriert und bei 100° getrocknet. Ggw. von Vanillinsäure stört nicht. Von 14 Bestimmungen wurde in zwei Fällen 98,03 und 98,06%, in den übrigen 99,05—100,29% der angewandten Menge Vanillin wiedergefunden. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **3**. 531—37. August. Chem. Inst. d. böhmischen techn. Hochschule in Prag.) Woy.

G. Lebbin, *Zur Bestimmung der Cellulose.* Beck geht in seiner Antwort (S. 290) teils gar nicht auf Vf.'s Einwendungen ein, teils versucht er, die Diskussion auf neue Fragen zu übertragen. Vf. weist auf seine Originalarbeit hin. Bei Angabe der Stärke des H_2O_2 ist versehentlich 20% statt 10% gedruckt worden. Dieser Gehalt bezieht sich auf Volumprozente. 10 Volumprozente sind = 3 Gewichtsprozenten H_2O_2, u. ist ausdrücklich das gewöhnliche Handelsprod. als angewendet bezeichnet worden. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **3**. 539. August.) Woy.

A. Reinsch und **H. Lührig**, *Über die Veränderlichkeit der Milchtrockensubstanz und deren Wert für die Beurteilung von Marktmilch.* Bei der Kontrolle der Altonaer Marktmilch haben Vff. seit geraumer Zeit die Beobachtung gemacht, daſs der gewichtsanalytisch bestimmte Gehalt an Trockensubstanz, namentlich bei einige Tage alten Milchproben, nicht unerhebliche Differenzen mit den nach der bekannten Fleischmann'schen Formel berechneten Werten aufwies. An der Hand eines gröſseren Untersuchungsmaterials weisen Vff. nach, daſs bei zunehmendem Alter der Milch ein mehr oder weniger bedeutender Rückgang der Trockensubstanz stattfindet, das D. aber bis zum Gerinnen der Milch keine oder doch nur belanglose Veränderungen erfährt, die Zahlen der gewichtsanalytisch ermittelten Trockensubstanz je nach dem Alter der Milch variabel sein müssen, während die nach der Fleischmann'schen Formel berechnetem Werte nahezu eine konstante Gröſse bilden. Da man im allgemeinen und besonders in gröſseren Städten niemals über das Alter der Marktmilch orientiert sein kann, auch aus der Bestimmung des Säuregrades keine sicheren Schlüsse auf das Alter derselben gezogen werden können, so ist es unbedingt notwendig, bei der Ableitung einer etwa vorliegenden Verfälschung lediglich die aus D. und Fett nach der Fleischmann'schen Formel berechneten Werte zu Grunde zu legen.

Zur Beantwortung der Frage, ob überhaupt ein Wasserzusatz zur Milch statt-

gefunden hat, benutzen Vf. die D. des Milchserums. Die Milch wird durch Stehenlassen der fest verschlossenen Probe über Nacht im Brutschrank zum Gerinnen gebracht. Bei dieser Arbeitsweise stimmt die D. des Serums mit derjenigen bei freiwilliger Gerinnung, wie eine Reihe von Verss. zeigte, genügend überein. Aus den mitgeteilten Zahlen geht hervor, daſs die D. der Serums sich etwa 3 Tage lang nach der Gerinnung nur ganz unerheblich verändert, so daſs es für die Beurteilung vollständig gleichgültig ist, ob die nach 24 oder 48 Stunden ermittelten Werte zu Grunde gelegt werden. Selbst 72 Stunden nach Gerinnen sind die Differenzen noch als gering zu bezeichnen. Erst bei einer Aufbewahrung von mehr als 3 Tagen nach Gerinnen der Milch können diese Differenzen so groſse sein, daſs die D. des Milchserums nicht mehr für die Beurteilung der Milch wird herangezogen werden können. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **3**. 521—31. Juli. Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Altona.) Woy.

K. Farnsteiner, *Zur Trennung der Ölsäure von anderen ungesättigten Säuren.* Lewkowitsch hat (The Analyst **25**. 64; C. **1900**. I. 926) Vf.'s Methode der Abscheidung von Ölsäure als Bariumoleat (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **2**. 9; C. **99**. I. 545) für praktisch unbrauchbar erklärt. Vf. vermiſst in der Mitteilung von Lewkowitsch jegliche Angabe über seine Arbeitsweise und die Beschaffenheit der von ihm untersuchten Öle. Aus diesen Gründen kann Vf. nicht anerkennen, daſs Lewkowitsch irgend eine seiner Angaben widerlegt oder erschüttert hat, insbesondere wird die Grundlage von Vf.'s Unterss., das Verhalten des reinen ölsauren Baryts zu Benzol-A., durch Lewkowitsch's Unterss. gar nicht berührt. Lewkowitsch's Schluſs, daſs seine Verss. mit Ölen deshalb ungünstig ausgefallen sind, weil ölsaurer Baryt nicht genügend schwer löslich ist, ist also in keiner Weise durch seine an unreinem Salz erhaltenen Ergebnisse gerechtfertigt. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **3**. 537—39. August. Hamburg.) Woy.

Meinhard Pfaundler, *Über ein Verfahren zur Bestimmung des Amidosäurenstickstoffs im Harne.* Das Verf. ist folgendes: Die 24-stündige Harnmenge wird mit Chlf. versetzt, gleich nach der Entleerung mit Salzsäure angesäuert u. unter Zusatz von etwa einem halben Volum W. auf ein bestimmtes Volum gebracht. 20 ccm der Fl. werden mit ca. 40 ccm salzsaurer Phosphorwolframsäurelsg. (100 g Phosphorwolframsäure-Merck + 100 ccm Salzsäure D. 1,124 + 800 ccm W.) gefällt. Nach 24 Stdn. wird abfiltriert, mit der Fällungslsg. gewaschen. Sowohl Filter als Filtrat werden unter Zusatz von 10 g krystallisierter Phosphorsäure oder von Metaphosphorsäure 18—20 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach Zusatz von W. wird die S. durch Natronlauge abgestumpft und die Fl. nach Zusatz eines groſsen Überschusses von geglühter Magnesia destilliert. Es wird so das Ammoniak und der durch Phosphorsäure abspaltbare Stickstoff erhalten. Der übrige Stickstoff wird bestimmt, indem die Kolbenrückstände von der Ammoniakdestillation kjeldahlisiert werden. — Es werden eine Reihe von Bestimmungen der vier Stickstoffarten im Harne mitgeteilt. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 75—89. 16/8. [4/6.] Straſsburg. Physiol.-chem. Inst.) Siegfried.

Adolf Jolles, *Über die Fällbarkeit der Harnsäure durch Chlorbarium.* Geelmuyden hat (Z. anal. Ch. **31**. 166; C. **92**. II. 61) zur Bestimmung der Harnsäure vorgeschlagen, Harn unter bestimmten Versuchsbedingungen mit Chlorbarium zu fällen u. aus dem N-Gehalte des Nd. die Harnsäure zu berechnen. Vf. weist nach, daſs der durch $BaCl_2$ in neutralen Harnen entstehende Nd., wenn überhaupt, nur einen Bruchteil der vorhandenen Harnsäure enthält, dafür andere N-haltige Körper ausgeschieden werden, so daſs eine Umrechnung des N-Gehaltes des Nd. auf Harnsäure nicht angängig ist. Vf. warnt daher vor der Verwendung des $BaCl_2$ als Fällungsmittel für Harnsäure. (Z. anal. Ch. **39**. 355—57. Juli. Chem.-mikr. Lab. von Dr. M. und Ad. Jolles in Wien.) Woy.

Anton Munkert, *Zur zollamtlichen Prüfung von Metallwaren auf Versilberung.* Die in der amtlichen Instruktion angegebene Silberchromatprobe ist selbst in verd. Lsg. wie sie BUCHNER vorschlägt (Bayr. Industrie und Gewerbeblatt **1900**. 483) bei sehr schwacher Versilberung nicht verwendbar. Die Schwefelnatriumsprobe dürfte, da sie sich nur auf die Färbung der Metallfläche gründet, sehr leicht zu Irrtümern Anlafs geben. Die Prüfungen von LOVITON (WAGNER's Jahresbericht **32**. 233) sind für eine zollamtliche Prüfung nicht verwendbar. Die Methode von FILSINGER (Chem.-Ztg. **15**. 1522; C. **92**. I. 183) ist nur bei sehr starker Versilberung anwendbar.

Vf. verwendet ein Gemisch von 100 konz. reiner Schwefelsäure, D. 1,84, und 5 Tropfen reiner chlorfreier konz. HNO_3, D. 1,40. Der zu prüfende Gegenstand wird mit A., Ä., oder Chlf. abgespült und in obiges Säuregemisch eingebracht. Die Silberschicht wird schon in der Kälte ziemlich schnell aufgelöst. Sobald die Farbe der Unterlage zum Vorschein kommt, gießt man die Fl. ab, verd. die S. mit etwa dem doppelten Vol. W. und giebt ein oder zwei Tropfen HCl (1 : 10) zu. Größere Gegenstände betropft man mit der S., spült, sobald die Metallunterlage bloßgelegt ist, die Fl. ab und prüft sie in gleicher Weise. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 810—11. 14/8. Chemisch-technisches Lab. der Kgl. techn. Hochschule in München.) WOY.

Technische Chemie.

H. Bunte, *Zur Beurteilung der Leistung von Dampfkesseln vom chemischen Standpunkte aus.* Vf. bezeichnet den Beschluß, den „Heizwert des Brennstoffes kalorimetrisch zu ermitteln", als einen wesentlichen Fortschritt, zumal die Methoden der kalorimetrischen Unters. in letzter Zeit einfach, sicher und genau geworden sind. Außerdem konnte man, einer Anregung aus der Praxis folgend, neben der Forderung der kalorimetrischen Bestimmung des Heizwertes auch die „Verbandsformel" in die neuen „Normen" als Bemerkung aufnehmen, obgleich letztere schon vor 16 Jahren aufgestellt worden war. Mittels dieser Formel, die auf elementaranalytisch ermittelten Zahlen beruht, läßt sich der Heizwert der Kohlen mit großer Annäherung richtig ermitteln. Es kann aber hierbei nur ein zuverlässiges Ergebnis erwartet werden, wenn die zur Analyse verwendete Probe eine richtige Durchschnittsprobe, namentlich hinsichtlich des Wasser- u. Aschegehaltes, vorstellt. In den „Normen für Leistungsvers. an Dampfkesseln und Dampfmaschinen vom Ver. D. Ingenieure" ist deshalb auf die richtige Entnahme der Durchschnittsprobe besonderes Gewicht gelegt und ausführliche Anweisung dazu gegeben worden.

Besondere Schwierigkeiten bietet bei jüngeren Kohlen u. Braunkohlen der rasch veränderliche Wassergehalt. Kohlenproben mit hohem Wassergehalt müssen nach Verss. des Vf.'s in verlöteten oder sonst dicht verschlossenen Blechbüchsen oder in gut schließenden Gläsern aufbewahrt und zur Unters. gebracht werden, wenn man Verluste an W. vermeiden will. Bei Verpackung in Holzkisten können jedoch erhebliche Wasserverluste eintreten, und es ist für die Ermittelung des wahren Wassergehaltes der Kohle die Entnahme von sogen. „Feuchtigkeitsproben" in Glas- oder verlöteten Blechgefäßen unerläßlich. Bei sorgloser längerer Aufbewahrung der Probe könnte eine Erhöhung des Heizwertes um mehr als 10% eintreten. — Da auch bei der nachherigen Zerkleinerung und Teilung für die chemische Analyse ein solcher Verlust stattfinden kann, so muß zweckmäßig zunächst die sogen. „grobe Feuchtigkeit", d. h. der Wasserverlust bestimmt werden, den die Kohle erleidet, während sie bei Zimmertemperatur 2—8 Tage lang an der Luft liegt, und erst mit dieser „lufttrockenen Probe" wird die weitere Aufbereitung für die chemische u. kalorimetrische Unters. vorgenommen. In manchen Fällen wird es angängig sein, auf die ziemlich umständliche u. unsichere Ermittelung der Menge des Verbrennungswassers

zu verzichten und (an Stelle der daraus berechneten genauen Korrektur) für die latente Wärme des in der Bombe verdichteten Verbrennungswassers, je nach der Natur des Brennstoffes, einen festen Betrag in Abzug zu bringen. Bei der Mehrzahl der für Kesselheizung verwendeten Steinkohlen liegt nach zahlreichen Unterss. der H-Gehalt zwischen 4,5—5,2%, derjenige der Ruhrkohlen durchschnittlich bei 4,7%, und von jüngeren Kohlen (Saar- und sächsischen) um 5%; ähnliche Verhältnisse zeigen die schlesischen Kohlen. Man wird also nicht fehl gehen, wenn man bei Kesselkohlen (Steinkohlen) für die Verbrennungswärme eine mittlere Korrektur von 250 WE von der in der Bombe gefundenen Verbrennungswärme in Abzug bringt. Dazu kommt der bei älteren Kohlen sehr geringe Feuchtigkeitsgehalt von etwa 2%, welcher bei jüngeren Kohlen meist unter 5% bleibt. Da 1% Wassergehalt 6 WE entspricht, so bewegt sich auch diese Korrektur zwischen 12—30 WE auf 1 g. Bei Braunkohlen (mit 30—50% W.) wird letztere zwischen 180—300 WE liegen können. Für andere Brennstoffe läfst sich in analoger Weise diese Korrektur berechnen.

In einer Tabelle giebt Vf. eine Übersicht über den Heizwert und chemische Zus. deutscher Brennstoffe, die grofsenteils zu „Leistungsverss." gedient haben. Der Hauptwert dieser mit **P. Eitner** verfertigten Zusammenstellung liegt darin, dafs alle aufgeführten Kohlenproben durch Elementarzus. und Verkokungsprobe chemisch genau gekennzeichnet, und dafs gleichzeitig ihre Heizwerte kalorimetrisch festgestellt sind. Der eigentliche Charakter der Kohle kommt erst in dem Heizwert und der chemischen Zus. der „brennbaren Substanz" zum Ausdruck, und es läfst sich mit diesem Werte nach Bestimmung des W.- u. Aschegehaltes eine Prüfung bestimmter Kohlelieferungen auf ihre Beschaffenheit in einfacher Weise ausführen. Dieser Modus hat sich in der Praxis bereits bewährt. — In einer zweiten Tabelle ist der Heizwert der brennbaren Substanz, nach dem C-Gehalte geordnet, aufgestellt, und es geht aus beiden Tabellen hervor, dafs der Heizwert mit dem C-Gehalt im allgemeinen steigt und fällt. Der Gehalt an H und O übte zwar bei verschiedenen Kohlearten auch einen mehr oder minder grofsen Einfluſs aus, jedoch ist dieser im allgemeinen bei Heizkohlen nicht grofs genug, um eine gewisse Regelmäfsigkeit der Zunahme des Heizwertes mit dem C-Gehalte zu stören. (Z. Ver. D. Ing. **1900**. 669; J. f. Gasbel. **43**. 637—40. 18/8.) PROSKAUER.

Wehmer, *Über Ersatz der Gärungsmilchsäure durch technische Milchsäure.* Ob man technische Milchsäure oder eine Reinzucht von Milchsäureerzeuger in der Brennereipraxis anwenden soll, ist abhängig vom Einzelfall. In der Mehrzahl der Fälle wird das rein chemische Verf. die Reinzuchtmethode allmählich, aber unaufhaltsam verdrängen. Von diesem Gesichtspunkte aus sind auch die vom Vf. angestellten Verss. über Hefenmaischesäuerung durch technische Milchsäure zu beurteilen (Z. f. Spirit.-Ind. **1898**. Nr. 39. u. 40; C. **99**. I. 1138). Das Wesentliche der Leistung der Milchsäurebakterien ist hierbei die B. der S., und die Nebenwirkungen (Verflüssigung der dicken Maische, Verzuckerung) kommen für den Erfolg nicht in Frage. Die künstlich angesäuerte Hefenmaische war ein gleich guter Entwickelungsboden für die Hefe, wie „selbstgesäuerte"; von einer geringeren „Flüssigkeit" abgesehen, bekam sie auch dasselbe obstartige „Aroma" wie diese. Das so gezogene Hefengut stand hinsichtlich seiner Eigenschaften für die weiteren Prozesse dem sonstigen — soweit es ihm nicht überlegen war — völlig gleich. — Gegen die in der technischen S. noch vorhandenen Beimengungen hegt Vf. für vorliegenden Fall keine Bedenken; ein Vers. zeigte nämlich, dafs Preſshefe sowohl, wie Branntwein von gleicher Qualität waren, wie vor Verwendung der technischen Milchsäure.

Statt der umständlichen, Zeit und Aufsicht erforderlichen Kammersäuerung mit schwankendem Endresultat empfiehlt Vf. folgenden Gang der Operationen: 1. Maischen und Verzuckerung wie sonst. — 2. Zusatz von Milchsäure direkt zu der noch h.

oder wenig abgekühlten versuckerten Maische (auf 100 l im Mittel 1 l des Handelsprod. [50%ige S.] oder mehr oder weniger, wenn eine ganz bestimmte Acidität gewünscht wird). — 3. Aussaat der Mutterhefe direkt nach dem Erkalten oder je nach Bedarf u. ohne Schaden nach längerem Stehen der gesäuerten Maische ganz wie sonst.

Die erwiesene Brauchbarkeit der rohen technischen S. für Brennereizwecke und ihr billiger Preis regen die Frage ihrer Verwendbarkeit auch in anderen Fällen, speziell auch für das Würzeverf., an. Nach den Äußerungen KUSSEROW's (Brennerei-Z. **1898**. Nr. 346) scheint man derselben nahe treten zu wollen. (Brennerei-Z. **16**. Nr. 348. Hannover.) PROSKAUER.

C. Bleisch u. R. Schweitzer, *Vorgänge beim Lüften der Würze.* Vff. suchten durch ihre Unters. Aufklärung über die Bedingungen der mechanischen Absorption und der chemischen Bindung des Sauerstoffs durch die Würze, sowie den Einfluß hiervon auf Trubbildung und Haupt- u. Nachgärung zu erlangen. Die mechanische Sauerstoffabsorption erfolgt um so reichlicher, je niedriger die Temperatur und die Konzentration ist, u. je inniger die Würze mit der Luft in Berührung gebracht wird, hängt aber nicht von der Zus. der Würze ab. Die chemische Bindung wird durch hohe Temperaturen, aber nur wenig durch mechanische Bewegung befördert, die Konzentration ist belanglos. Von den Komponenten der Würze sind leicht oxydierbar Maltose, Dextrose, Lävulose, Eiweißkörper und die Hopfenextraktstoffe, Dextrin nur wenig. Die Oxydation bewirkt dunklere Färbung, muß daher bei Erzeugung heller Biere thunlichst vermieden werden. Eine nachteilige Trubbildung wird durch mit Kühlen verbundene Lüftung bei geeigneter Behandlung nicht hervorgerufen. Der fördernde Einfluß des aufgenommenen Sauerstoffs auf die Hauptgärung ist unverkennbar. Der mechanisch absorbierte Sauerstoff erhöht den Vergärungsgrad, der chemisch gebundene nicht, bewirkt auch einen unbefriedigenden Verlauf der Gärung. Aus diesen Resultaten ergeben sich mannigfache Folgerungen für die Braupraxis, die eingehend erörtert wurden. (Z. ges. Brauw. **1899**. Nr. 39—41; nach „Der Bierbrauer" **1899**. 179 f.; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 494—97. Juli. Ref. MACH.) MACH.

G. Baumert, *Über das J. Keil'sche Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Stärke und Kleberteig für Bäckereizwecke und dergleichen, DRP. Nr. 102 465.* Das Patent nimmt einen alten Gedanken von FESCA auf. Mehl wird mit etwa der gleichen Mengen 0,2%ig. Kalkwasser angerührt, in einem Rührapparat 45 Minuten durchgearbeitet und dann zentrifugiert, wobei sich die M. in eine Schicht Rohstärke und in Kleberteig sondert. Die Rohstärke kann in üblicher Weise durch Fluten u. Sedimentieren in Bassins gereinigt werden. Der Kleberteig ist sofort mit Mehl zur Herstellung von Brot, Weißgebäck, Nudeln etc. zu verbacken oder durch Trocknen zu konservieren. Vf. hat das Verf. in einer kleinen Anlage beobachtet. 100 Pfund lieferten mit ebensoviel Kalkwasser 75 Pfund Rohstärke und 125 Pfund Kleberteig.

	N-Substanz	Fett	N-freie Extraktstoffe	Mineralstoffe	Wasser
Von 100 Teilen Mehl mit . .	11,69	1,50	71,62	0,59	14,58
Gingen in die Rohstärke . .	1,42	0,15	44,49	0,21	—
Verblieben im Kleberteig . .	10,27	1,35	27,13	0,38	—
Kleberteig frisch	8,22	1,08	21,70	0,30	68,70
Kleberteig trocken	26,26	3,45	69,33	0,96	—
Kleberpulver ungewaschen . .	33,31	0,71	53,62	0,84	11,52
Kleberpulver gewaschen . . .	66,56	2,95	22,45	0,96	7,08

Durch Zugabe des Kleberteiges wird die N-Substanz des Gebäckes erheblich

erhöht, gleichzeitig die Backfähigkeit verbessert, so daſs die Beimischung ausländischer Weizenmehle überflüssig wird. Nach einem Gutachten der agrik.-chem. Versuchsstation Halle waren im Kleberteigbrot bei 38% Wassergehalt von 6,59% Eiweiſsstoffen 6,32%, also 95,9% verdaulich. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 805—9. 14/8. Versuchslaboratorium des landwirtschaftl. Inst. d. Univ. Halle a/S.) Woy.

A. Luck und **C. F. Cross**, *Eine Untersuchung der Cellulosenitrate.* Die Unters. der Cellulosenitrate ist lediglich nach technischen Gesichtspunkten geführt und hat ergeben, daſs die Nitrierung von Cellulose, welche den Viskoseprozeſs durchgemacht hat, ein mit dem gewöhnlichen identisches Prod. giebt. Ferner stellen die Vff. fest, daſs das Auswaschen der letzten Spuren der Nitrierungssäure keinen erheblichen Einfluſs auf die Beständigkeit hat, ebenso das Extrahieren mit A., Bzl. und anderen neutralen Fll. Dagegen vermindert die Behandlung mit einer Mischung von Aceton und W., am besten 93 Tle. Aceton und 7 Tle. W., die Unbeständigkeit beträchtlich. Die Nebenprodd. der Nitrierung, welche die Schieſsbaumwolle unbeständig machen, geben mit Zink und Bleisalzen in Acetonlsg. charakteristische Fällungen. Deshalb kann man sie auch durch Überführung in diese Verbb. unschädlich machen. Völlig gereinigte Nitratcellulose zers. sich langsam beim Kochen mit W. und wird dadurch wieder unbeständig. Die strukturlose oder nichtfaserige Nitratcellulose wird aus Viskose gewonnen und ist in ihren Eigenschaften der faserigen völlig ähnlich. Die Vorteile der strukturlosen Schieſsbaumwolle liegen in ihrer gröſseren Dichte. Es wird auch Schieſspulver aus der Nitratcellulose fabriziert. (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 642—44. 31/7. [11/6.] London.) Ruff.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Farbstoffe. **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle.* Schwarze Monoazofarbstoffe für Wolle werden dadurch erhalten, daſs man diazotierte Pikraminsäure auf nachfolgende α_1-α_4-Amidonaphtolsulfosäuren:

Amidonaphtolsulfosäure α_1-α_4-α_2,
Amidonaphtolsulfosäure α_1-α_4-α_3,
Amidonaphtolsulfosäure α_1-α_4-β_3,
Amidonaphtoldisulfosäure α_1-α_4-β_2-α_3,
Amidonaphtoldisulfosäure α_1-α_4-β_3-β_3,
Amidonaphtoldisulfosäure α_1-α_4-α_2-β_3

einwirken läſst. (Patentbl. **21**. 991. DRP. 112280. 7/4. 98.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Azoderivaten des Orthochlorparanitranilins.* Die Diazoverb. des nach dem Verf. des Pat. 109189 (vgl. C. **1900**. II. 360) bequem darstellbaren *o-Chlor-p-nitranilins* läſst sich mit Naphtol-, Naphtylamin- und Amidonaphtolsulfosäuren zu Farbstoffen kombinieren, die sich von den bekannten analogen Derivaten des p-Nitranilins durch stark abweichende, meist bedeutend blauere Nüance u. groſse Säure- u. Lichtbeständigkeit auszeichnen. Als Komponenten werden unter Beschreibung der damit erzielten Färbungen genannt:

α_1-α_2-Naphtolsulfosäure, β_1-β_2-β_3-Naphtoldisulfosäure R, β_1-β_3-α_4-Naphtoldisulfosäure, β_1-β_2-β_3-α_4-Naphtoltrisulfosäure, α_1-α_2-Naphtylaminsulfosäure, α_1-α_3-Naphtylaminsulfosäure, α_1-β_3-Naphtylaminsulfosäure, α_1-β_4-Naphtylaminsulfosäure, α_1-α_4-Naphtylaminsulfosäure, Äthyl-α_1-α_4-naphtylaminsulfosäure, β_1-β_3-Naphtylaminsulfo-

säure, β_1-β_4-Naphtylaminsulfosäure, α-Naphtylamindisulfosäure, β-Naphtylamin-β_3-β_8-disulfosäure, α_1-Amido-α_4-naphtol-α_2-sulfosäure, β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure (sodaalkalisch) (gemäfs Pat. 55024; Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. Ref. 489), β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure (essigsauer) (gemäfs Pat. 55024), α_1-α_4-Amidonaphtol-β_3-β_8-disulfosäure (sodaalkalisch) (gemäfs Pat. 62368; Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. Ref. 657), α_1-α_4-Amidonaphtol-β_3-β_8-disulfosäure (mineralsauer) (gemäfs Pat. 75015; Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. Ref. 769), α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure (gemäfs Pat. 54116; Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. Ref. 286), α_1-α_4-Dioxynaphtalin-β_3-β_8-disulfosäure (gemäfs Pat. 69095; Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. Ref. 659), α_1-α_4-Dioxynaphtalin-β_1-α_2-disulfosäure. (Patentbl. **21**. 991. DRP. 112281. 30/8. 98.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe.* Bei der Wechselwirkung zwischen 1 Mol. symmetrischem *Dinitro-m-dichlorbenzol* u. 2 Mol. p-Amidophenol oder dessen Sulfo-, bezw. Carboxylderivaten in alkoh., bezw. wss. Lsg., bei Ggw. von Salzsäure bindenden Mitteln, wie z. B. Soda oder Natriumacetat, entstehen in ebenso leichter wie glatter Weise *Dinitrodi-p-oxydiphenyl-m-phenylendiamin* oder dessen Disulfo-, bezw. Dicarbonsäuren.

Das Dinitrodi-p-oxydiphenyl-m-phenylendiamin krystallisiert aus A. in prächtigen roten Krystalltafeln, F. 284—286°. Die *Dinitrodi-p-oxydiphenyl-m-phenylendiamindisulfosäure* ist ll. in h. W. mit gelbroter Farbe, swl. in A. Sie krystallisiert aus wss. A. in feinen Nadeln, welche sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter Verpuffung zers. Die *Dinitrodi-p-oxydiphenyl-m-phenylendiamindicarbonsäure* bildet ein gelbes Pulver, fast unl. in W., swl. in A., Bzl. und Eg. Von Sodalsg. wird sie mit braunroter Farbe aufgenommen u. zers. sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen.

Diese Prodd. liefern beim Erhitzen mit Schwefelalkali und Schwefel auf Temperaturen von ca. 120° bis etwa 160° Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle in blauschwarzen, tiefschwarzen bis grünlich schwarzen Tönen anfärben.

Die so erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch grofse Schönheit — blauen, bezw. grünblauen Überschein — aus u. sind bereits ohne jede Nachbehandlung mit Chromaten, Kupfersalzen oder anderen Oxydationsmitteln, wie Natriumsuperoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd, vollständig waschecht, lichtecht u. säurebeständig. Besonders in der Waschechtheit übertreffen sie die ähnlichen seither bekannten Prodd. dieser Art. Ihre Nüance wird auch durch Nachbehandlung mit den oben erwähnten Oxydationsmitteln nur unerheblich verändert. (Patentbl. **21**. 991. DRP. 112298. 9/7. 99.)

Farbwerk Griesheim a. M., Noetzel, Istel & Co., Griesheim a. M., *Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffs aus Oxydinitrodiphenylamin.* Gemäfs Pat. 109586 (vgl. C. **1900**. II. 298) und dessen Zusatz 111950 (vgl. C. **1900**. II. 612) entsteht ein brauner Baumwollfarbstoff, wenn man *o-Oxy-o¹-p¹-dinitrodiphenylamin* mit Chlorschwefel behandelt und das so erhaltene Prod. in NaOH mit oder ohne Zusatz von Schwefelnatrium l. u. zur Trockne bringt. Wenn man dagegen das Zwischenprod. in wss. Schwefelnatrium ohne Zusatz von NaOH auflöst u. diese Lsg. eindampft, wobei eine Endtemperatur von etwa 130° erreicht wird, so erhält man einen Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle im Kochsalzbade intensiv blauschwarz anfärbt.

Der Farbstoff ist verschieden von dem des Pat. 103861 (vgl. C. **99**. II. 896), er zeigt stärker basische Eigenschaften und l. sich in konz. H_2SO_4 bereits in der Kälte mit blauer Farbe auf, während der des Pat. 103861 darin selbst in der Wärme kaum l. ist; die Lsg. des neuen Farbstoffs in W. ist blauer, ebenso die Färbung auf Baumwolle. (Patentbl. **21**. 992. DRP. 112299. 24/11. 99.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines schwefelhaltigen blauen Baumwollfarbstoffs aus p-Oxy-p_1-amidodiphenylamin-o_1-carbonsäure.* Die durch Kondensation von Chlornitrobenzoësäure (Cl : COOH : OH = 1 : 2 : 4) mit p-Amidophenol und Reduktion entstehende *p-Oxy-p_1-amidodiphenylamin-o_1-carbonsäure*, $(OH)^4C_6H_4(NH)^1 \cdot C_6H_2(COOH)^2(NH_2)^4$, liefert beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkalien die Leukoverb. eines blauen Farbstoffs, welche ll. in Soda, NaOH, NH_3 ist. Zur Gewinnung des blauen Farbstoffs wird die sodaalkal. Lsg. der Leukobase mittels eingeblasener Luft oxydiert, bis die

blaue Färbung an Intensität nicht mehr zunimmt; hierauf wird mit Kochsalz ausgesalzen und abfiltriert. Der Farbstoff stellt nach dem Trocknen und Zerreiben ein dunkles, kupferglänzendes Pulver dar, ll. in W. Durch Ansäuern der wss. Lg. mit Mineralsäuren wird der Farbstoff in blauen Flocken gefällt. Die wss. blaue Lg. wird durch reduzierende Mittel entfärbt unter Zurückbildung der Leukoverb. Führt man die Schwefelschmelze bei höherer Temperatur aus, so entsteht ein schwarzer Farbstoff. (Patentbl. **21**. 992. DRP. 112399. 28/3. 99.)

Alfred von Janson auf Schloſs Gerdauen, O.-Pr., *Verfahren zur Darstellung von Chlorindigo.* o-Chlor-o-nitrobenzaldehyd giebt beim Behandeln mit Aceton oder dessen Ersatzmitteln, wie Brenztraubensäure und Acetaldehyd, und mit Alkalien, Erdalkalien oder deren Carbonaten (vgl. Pat. 19768; Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 2649) *Chlorindigo*, welcher auf Wolle wie Baumwolle weit reinere und vollere Färbungen als der natürliche oder synthetische gewöhnliche Indigo liefert.

Der *o-Chlor-o-nitrobenzaldehyd* wird gewonnen durch aufeinander folgendes Chlorieren, Bromieren und Oxydieren des o-Nitrotoluols. Die beiden ersten Reaktionsphasen sind beschrieben in den Patenten 107505 (vgl. C. **1900**. I. 1110) u. 107501 (vgl. C. **1900**. I. 1087). Zur Umwandlung des o-Chlor-o-nitrobenzylbromids in o-Chlor-o-nitrobenzaldehyd wird ersteres durch Kochen mit W. u. Kreide zu *o-Chlor-o-nitrobenzylalkohol*, F. 59°, verseift u. durch Oxydation der A. in den Aldehyd übergeführt.

o-Chlor-o-nitrobenzaldehyd ist swl. in W., ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln, wenig in Lg.; F. 70—71°. Bei der Überführung des o-Chlor-o-nitrobenzaldehyds in Chlorindigo kann ein Zwischenprod. vom F. 134° gewonnen werden.

In der Hydrosulfitküpe verküpt sich der Chlorindigo leichter als gewöhnlicher Indigo, und seine Küpe giebt schönere Färbungen, als die Küpe des gewöhnlichen Indigos. Das Chlorindigoweifs scheint auch eine gröfsere Affinität zur Faser zu haben, als gewöhnlicher Indigo. (Patentbl. **21**. 992. DRP. 112400. 14/4. 99.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung brauner Baumwollfarbstoffe.* Das durch Einw. von 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol auf p-Amidophenol oder Amidokresol, $CH_3 : OH : NH_2 = 1 : 2 : 5$, erhältliche *Dinitrooxydiphenylamin*, bezw. -phenyltolylamin, liefert beim Kochen mit wss. Alkalien unter Ammoniakabspaltung braune Körper, welche durch Erhitzen mit Schwefel u. Schwefelalkalien braune Farbstoffe geben.

Die Farbstoffe sind ll. in W. Sie werden durch SS. ausgefällt und lassen sich wieder durch Ätzalkalien oder Schwefelnatrium in Lg. bringen. Baumwolle färben sie namentlich im warmen, kochsalzhaltigen Bade intensiv gelbbraun. Durch Nachbehandlung mit Chromaten wird die Nüance gelber und die Echtheit noch erhöht. (Patentbl. **21**. 1010. DRP. 112484. 12/12. 99.)

Organische Verbindungen, verschiedene. **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Dinitroanthraflavinsäure. Anthraflavinsäure (2,3'-Dioxyanthrachinon)* wird durch die berechnete Menge von 2 Mol. Salpetersäure in ein einheitliches Dinitroderivat übergeführt.

Dinitroanthraflavinsäure löst sich in NaOH, Soda, essigsaurem Natrium, Kalk- u. Barytw. leicht mit orangeroter Farbe. In W., Eg. und Bzl. ist das Prod. swl., ll. aber in A., aus dem es in gelben, sternförmig gruppierten Nadeln krystallisiert, welche erst oberhalb 300° schmelzen. Die Verb. läfst sich nach den üblichen Methoden zu einer Diamidoverb. reduzieren. Die so erhältliche *Diamidoanthraflavinsäure* färbt Wolle in saurem Bade und auf Borbeize rot. Die Färbung wird durch nachträgliche Behandlung mit Bichromat in ein wertvolles waschechtes Rotbraun übergeführt. (Patentbl. **21**. 957. DRP. 112179. 16/9. 99.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von α_1-β_2-β_3-Trioxynaphtalin.* Die m-substituierten Naphtalinderivate werden in der Alkalischmelze sehr leicht zu einfachen Benzolderivaten aufgespalten. So entstehen aus m-Naphtalindisulfosäure o-Toluylsäure (Pat. 79028; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 364) und aus Trisubstitutionsprodd. des Naphtalins (auf beide Benzolkerne verteilt) mit zwei Substituenten in der Metastellung Oxytoluylsäuren (Patente 91201, 81281, 81333; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 671 und 693; C. **97**. I. 1039) oder m-Kresol als deren Spaltungsprod. (Pat. 81484; Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 694).

Beim Verschmelzen der *α_1-β_2-Dioxynaphtalin-β_1-sulfosäure* mit Alkalien kann man nun, sofern dies in offenen Gefäßen bei Temperaturen unter 270° ausgeführt wird, leicht auch das intermediär entstandene *Trioxynaphtalin* isolieren. Wird dieses alsdann wieder verschmolzen, so erhält man glatt m-Kresol.

Das Trioxynaphtalin existiert in zwei tautomeren Formen. Das direkt erhaltene Prod. schm. bei etwa 95°, ist selbst in k. W. ll. und vereinigt sich mit Diazoverbb. leicht zu Azofarbstoffen. Beim Umkrystallisieren resultiert aber ein Körper, der bei 250° noch nicht schm., in W. bedeutend schwerer l. und sich mit Diazoverbb. auch schwieriger zu Azofarbstoffen vereinigt. Scheinbar liegt in der einen Modifikation eine Diketoform vor. (Patentbl. **21**. 986. DRP. 112176. 27/7. 99.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von di-p-substituierten Diphenylaminderivaten mit freien o-Stellungen.* Aus den Diphenylaminderivaten, die man durch Umsetzung von p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure, ($NO_2 : Cl : SO_3H = 1 : 4 : 3$), mit p-Amidophenol oder seinen Derivaten, wie Amidophenolsulfosäure, p-Amidosalicylsäure, erhält, kann die Sulfogruppe leicht abgespalten werden, indem man jene Verbb. mit verd. SS. unter Druck erhitzt. Die Sulfogruppe läßt sich auch noch leicht nach der Reduktion zu den entsprechenden Amidoderivaten abspalten. Es können also sowohl die *p-Oxy-p-nitrodiphenylamin-o-sulfosäure* als auch die *p-Oxy-p-amidophenyl-o-sulfosäure* oder deren Sulfo- und Carboxylderivate in dem Verf. verwendet und so aus denselben die in o-Stellung befindliche Sulfogruppe abgespalten werden.

Die durch das Verf. zugänglichen diparasubstituierten Diphenylderivate sind wichtig für die Gewinnung von Farbstoffen durch Einwirkung von Schwefelalkalien. *Nitrooxydiphenylamin* (aus Nitrooxydiphenylaminsulfosäure), *p-Nitro-p-oxydiphenylamin-m-sulfosäure* (aus p-Nitro-o-sulfo-p-oxydiphenylamin-m-sulfosäure) und *p-Nitro-p-oxydiphenylamincarbonsäure* bilden gelbbraune Krystalle, in h. W. u. in Alkalien ll. mit gelber Farbe. *p-Oxy-p-amidodiphenylamin*, F. 157—159° aus der o-Sulfosäure. *p-Oxy-p-amidodiphenylaminsulfocarbonsäure* (aus Nitrochlorbenzolsulfosäure und p-Amidosalicylsäure) liefert *p-Oxy-p-amidodiphenylamincarbonsäure;* weiße Nadeln, ll. in Sodalsg. (Patentbl. **21**. 958. DRP. 112180. 7/11. 99.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Alkylierung von Basen.* Das neue Verf. zur Alkylierung primärer, sekundärer und tertiärer Basen der aliphatischen und aromatischen Reihe, besteht in der Einw. der Alkylester aromatischer Sulfosäuren auf die freien Basen. So erhält man z. B. durch Einw. von *p-Toluolsulfosäurealkyläther* auf Anilin nicht, wie analog der Anilidbildung aus Carbonsäureestern und Anilin hätte erwartet werden sollen, p-Toluolsulfanilid und den A., sondern vielmehr p-toluolsulfosaures Alkylanilin nach der Gleichung:

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2OC_2H_5 + C_6H_5 \cdot NH_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2OH + C_6H_5 \cdot NHC_2H_5.$$

(Patentbl. **21**. 957. DRP. 112177. 1/8. 99.)

Joseph Lindeman, Brüssel, *Verfahren zur Darstellung von Cyan- und Ferrocyanalkalien aus den bei der Gewinnung von Ferrocyanverbindungen aus Gasreinigungsmasse zurückbleibenden Mutterlaugen.* Das Verf. besteht darin, daß man die Mutterlaugen, welche bei der Fabrikation von Ferrocyanverbb. aus Gasreinigungsm. erhalten werden, mit Eisenchlorid versetzt, um die darin enthaltenen Carbonylferrocyanalkalien, Verbb. von der Formel $Cy_5FeCO \cdot K_3$ (bezüglich der Konstitution vgl. MÜLLER, C. r. d. l'Acad. des sciences **104**. 994), in Form von *Carbonylferroferricyanid* und event. noch vorhandene Mengen von Ferrocyanverbb. als Berlinerblau zu fällen. Der erhaltene Niederschlag wird sodann mit Alkali behandelt, wobei sich Eisenoxydhydrat ausscheidet, während Carbonylferrocyanalkali und Ferrocyanalkali in Lsg. gehen. Esteres wird abfiltriert, die Lsg. zur Trockene verdampft und der Rückstand entweder zwecks Darst. von Cyanalkalien mit metallischem Natrium geglüht oder zwecks Gewinnung von Ferrocyanverbb. mit gepulvertem Eisen bedeckt und erhitzt. (Patentbl. **21**. 986. DRP. 112217. 6/5. 99.)

Neue Patente.*)

Kl. 12 i. Nr. 113 674 vom 5/1. 98. [10/8. 1900].

Julius Leede, Chicago, *Verfahren zur Darstellung von Calciumcarbid.* Zur Darst. von Calciumcarbid erhitzte man bisher ein Gemisch pulverisierter Kohle und Kalk im elektrischen Ofen; man hat auch schon das Gemisch mit KW-stoffen brikettiert, sowie Gemische von Kalk u. KW-stoffen allein hergestellt u. durch Trocknen in feste Formen gebracht. Die erwähnten Mischungen sind aber schlecht leitend, so dafs Stromverluste entstehen und mangelhafte Ausbeute an Carbid erzielt wird. Zur Vermeidung dieser Übelstände wird das Gemisch von Kalk mit schweren KW-stoffen, wie Pech, Asphalt oder dergl. zunächst bis zur Verkokung erhitzt und das entstandene Zwischenprod., welches grofse Leitungsfähigkeit besitzt, sodann dem Einfluſs einer zur Carbidbildung genügenden Temperatur, z. B. im elektrischen Ofen, ausgesetzt. Die Überführung des Zwischenprod. in Calciumcarbid soll eine wesentlich geringere Temperatur beanspruchen als beim gewöhnlichen Calciumcarbidprozesse notwendig ist.

Kl. 12 k. Nr. 113 530 vom 20/8. 99. [13/8. 1900].

Julius Bueb, Dessau, *Verfahren zur Überführung von Schlempe- und ähnlichen Gasen in Cyanverbindungen gemäfs DRP. 86 913.* Gemäfs Patentschrift 86 913 (vgl. Ber. Dtsch chem. Ges. **29**. R. 530) wird die Schlempe unter Luftabschluſs verkohlt, und die dabei auftretenden flüchtigen, N-haltigen Destillationsprodd. werden unter Beseitigung des üblen Geruchs der Schlempegase so weit erhitzt, dafs sich Cyanverbb. bilden. Dies wird nun unter direkter Nutzbarmachung der sich dabei bildenden kohlehaltigen Ablagerungen dadurch bewirkt, dafs man die Gase durch feuerbeständige Kontaktkörper (Chamotte und dergl.) leitet, welche durch direktes Feuer auf Reaktionstemperatur erhitzt wurden, dann, wenn sich aus den passierenden Gasen feste, kohlenstoffhaltige Prodd. auf den Kontaktkörpern niedergeschlagen und die letzteren ganz überzogen haben, den Gaszufluſs nach diesem Ofen abstellt u. nach einem zweiten frisch vorgeheizten leitet, worauf man den ersten Ofen durch direktes Feuer von neuem heizt, wobei der kohlenstoffhaltige Überzug der Kontaktkörper verbrennt und dadurch das Erhitzten der Kontaktstellen wesentlich befördert.

Kl. 12 i. Nr. 113 435 vom 12/5. 98. [15/8. 1900].

L. J. Dorenfeldt, Rheindürkheim a/Rh., *Verfahren zur Vernichtung der Sulfitzellstoffablaugen.* Der in bekannter Weise gewonnene Verbrennungsrückstand der mit Soda neutralisierten, zur Trockne gedampften und mit kohlensaurem Kalk versetzten Ablaugen wird zwecks Wiedergewinnung der zur Neutralisation benutzten Soda ausgelaugt und der Rückstand hiervon behufs Gewinnung von auf Schwefel zu verarbeitendem Schwefelwasserstoff und von kohlensaurem Kalk in Ggw. von W. mit Kohlensäure behandelt. Vorteilhaft wird der vor dem Verbrennen zugesetzte kohlensaure Kalk in möglichst fein verteiltem Zustande, zweckmäfsig in der Form, wie ihn der letzte Teil des Verf. selbst liefert, angewendet. Je nach der Fabrikationsart sollen pro 1000 kg Zellstoff etwa 100 kg Schwefel wiedergewonnen werden.

Kl. 12 o. Nr. 113 383 vom 2/12. 98. [10/8. 1900].

(Zus. zu DRP. 104 281 vom 18/9. 98. [vgl. C. **99**. II. 926].)

Wilhelm Beckers, Kempen a/Rh., *Verfahren zur Gewinnung von Milchsäure aus Abwässern.* Das Hauptpatent bezieht sich auf ein Verf. zur Darst. von Milchsäure aus den Abwässern der Konserven, insbesondere Sauerkrautfabrikation, welches darin besteht, dafs man die Abwässer neutralisiert und nachher eindampft. Dieses Verf. wird dadurch vereinfacht, dafs vor oder nach erfolgter Neutralisation, als Ersatz für das Eindampfen, eine rein chemische Isolierung der Milchsäure stattfindet, indem man die Milchsäure in Form eines unl. Salzes abscheidet. Zweckmäfsig geschieht dies mit Zinnchlorür als milchsaures Sn; wobei während der Fällung oder vorher die noch freiwerdende S. neutralisiert wird.

---

*) Vgl. Seite 462 u. 510.

Kl. 22 a. Nr. 113 513 vom 4/12. 97. [15/8. 1900].

The Clayton Aniline Co., Limd., Clayton b. Manchester, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Stilbengruppe.* Die gelben, gemäfs DRP. 113 514 (siehe nachstehend) aus Dinitrostilbendisulfosäure oder gemäfs den Patenten 100 613 und 101 760 (vgl. C. **99**. I. 718 und 1170) aus Dinitrodibenzyldisulfosäure dargestellten Kondensationsprodd. werden durch alkal. Reduktion (z. B. mit Glucose, Glycerin, Zinkstaub oder Zinnoxydulnatrium) in neue Farbstoffe übergeführt, welche sich von den ursprünglichen durch eine rötere Nüance der Färbung u. eine blauere Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure unterscheiden. Diese Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle orangegelb bis orangerot; sie scheinen Azoderivate des Stilbens zu sein, während die ähnlichen Farbstoffe (vgl. die Patentschrift 100 421; C. **99**. I. 656) als gemischte Azomethinverbb. eines Aldehydgruppen enthaltenden Stilbenazofarbstoffes und der Dehydrothiotoluidinsulfosäure zu betrachten sind. Demgemäfs spalten die nach dem in der Patentschrift 100 421 (vgl. C. **99**. I. 656) beschriebenen Verf. erhältlichen Farbstoffe Dehydrothiotoluidinsulfosäure unter dem Einfluís hydrolytischer Mittel ab, wogegen dies bei den neuen Farbstoffen nicht der Fall ist.

Kl. 22 a. Nr. 113 514 vom 4/12. 97. [14/8. 1900].

The Clayton Aniline Co., Limd., Clayton b. Manchester, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Stilbenreihe.* Durch Kondensation der aus p-nitrotoluolsulfosaurem Na durch Oxydation dargestellten *Dinitrostilbendisulfosäure* mit primären Aminen oder Diaminen in Ggw. von Alkalien entstehen gelbe bis orange, direkt färbende Baumwollfarbstoffe der Stilbengruppe. Wird die Kondensation mit Diaminen vorgenommen, so enthalten die resultierenden Farbstoffe im allgemeinen eine freie NH_2-Gruppe und können daher in Substanz oder auf der Faser diazotiert werden, worauf sie nach Kombination mit „Entwicklern" dunklere Farben geben.

Der gemäfs der Gleichung:

$$[:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)NO_2]_2 + C_6H_5NH_2 =$$
$$H_2O + C_6H_3(SO_3H)(NO_2)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)(N_2O)\cdot C_6H_5$$

aus Dinitrostilbendisulfosäure u. *Anilin* dargestellte Farbstoff bildet ein rotes Pulver, l. in konz. H_2SO_4 mit carminroter Farbe; färbt ungebeizte Baumwolle direkt gelborange. *Dehydrothiotoluidinsulfosaures Natrium* liefert mit dinitrostilbendisulfosaurem Na einen Farbstoff der Formel:

$$[:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)(N_2O)\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot C<\begin{matrix}N\\S\end{matrix}>C_6H_3(CH_3)]_2,$$

gelbes Pulver, l. in W. mit gelber, in konz. H_2SO_4 mit karminroter Farbe. Das Prod. aus *Benzidin* u. dinitrostilbendisulfosaurem Na ist ein in W. mit orangegelber Farbe l. rotes Pulver. Durch Zusatz von SS. fällt ein brauner Nd. aus. Es färbt ungebeizte Baumwolle orange und kann auf der Faser diazotiert und entwickelt werden. Während die neuen Farbstoffe als gemischte Stilbenazofarbstoffe, bezw. Stilbenazoxyfarbstoffe zu betrachten sind, müssen die aus DRP. 99 575 (C. **99**. I. 159) bekannten Farbstoffe als Benzylidenverbb. eines Aldehydgruppen enthaltenden Stilbenfarbstoffes mit der Dehydrothiotoluidinsulfosäure angesehen werden.

Kl. 22 a. Nr. 113 785 vom 28/6. 95. [11/8. 1900].

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen mit Amidonaphtolsulfosäuren.* Die in der Patentschrift 95 415 (C. **98**. I. 814) beschriebenen Farbstoffe leiten sich von Zwischenkörpern ab, bei denen die eine Diazogruppe einer Tetrazoverb. mit zwei unter sich verbundenen Molekülen verschiedener Amidonaphtolsulfosäuren vereinigt ist, die also folgendermafsen konstituiert sind: —N=N—p-Diamin—Amidonaphtolsulfosäure I. —Amidonaphtolsulfosäure II. — Dieselben werden entweder direkt oder nach nochmaliger Diazotierung mit Aminen und Phenolen verbunden. Es wird nun in der Herst. dieser Zwischenkörper die Abänderung getroffen, daís man — statt die Tetrazoverb. zuerst mit der S. I. u. dann die Kombination mit der S. II. zu verbinden — zuerst S. I. und S. II. vereinigt u. dann die Tetrazoverb. einwirken läíst.

Die Farbstoffe werden also durch Vereinigung eines Moleküls der Tetrazoverb. eines p-Diamins mit einem Molekül eines Monoazofarbstoffes der Konstitution: Amido-

naphtolsulfosäure I. —N=N— Amidonaphtolsulfosäure II. u. weitere direkte, bezw. nach nochmaliger Diazotierung erfolgende Kuppelung mit m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin erhalten. Als p-Diamine sollen p-Phenylendiamin, Diamidodiphenylamin, Tolidin oder Dianisidin und als Amidonaphtolsulfosäuren β_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure, β_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure, α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure, α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure und α_1-α_4-Amidonaphtol-β_1-α_2-disulfosäure Verwendung finden.

Kl. 22 a. Nr. 113 892 vom 27/7. 99. [15/8. 1900].

Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, *Verfahren zur Darstellung chlorechter Baumwollfarbstoffe aus α_1-α_4-Naphtacetol-β_2-β_3-disulfosäure.* Man erhält blaue bis bordeauxrote chlorechte Baumwollfarbstoffe aus *α_1-α_4-Naphtacetol-β_2-β_3-disulfosäure* und den Diazoverbb. des Dehydrothioxylidins und m-Dichlorbenzidins (m-Dichlor-p-diamidodiphenyls). Ihre Darstellung erfolgt entweder dadurch, daſs man die α_1-α_4-Naphtacetol-β_2-β_3-disulfosäure mit den Diazoverbb. des *Dehydrothioxylidins*, des *m-Dichlorbenzidins*, den Zwischenprodd. des letzteren mit einem Molekül β-Naphtylaminsulfosäure R oder α_1-Naphtol-β_3-α_4-disulfosäure vereinigt, bezw. durch Kombination der beiden letztgenannten Komponenten mit dem Zwischenprod. aus 1 Mol. Naphtacetoldisulfosäure und 1 Mol. Tetrazodichlordiphenyl, oder daſs die aus diazotiertem Dehydrothioxylidin oder m-Dichlorbenzidin u. α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure in alkal. Lsg. entstehenden einfachen und gemischten Azofarbstoffe nachträglich der Acetylierung unterworfen werden.

Gegenüber den Farbstoffen, welche durch Kombination der α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure mit den Diazoverbb. des Dehydrothioxylidins u. m-Dichlorbenzidins entstanden sind, zeichnen sich die aus der α_1-α_4-Naphtacetol-β_2-β_3-disulfosäure erhaltenen Prodd. durch Chlorechtheit aus.

Kl. 22 d. Nr. 113 333 vom 1/7. 97. [10/8. 1900].

(Zus. zu DRP. 113 332 vom 13/5. 97. [C. **1900**. II. 616.].)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines blauen Baumwollfarbstoffs.* Gemäſs DRP. 101 541 (vgl. C. **99**. I. 1091) entsteht aus α_1-α_4-Dioxynaphtalin durch Verschmelzen mit Schwefel u Schwefelalkali, oder mit Alkalipolysulfiden oder Gemengen von Schwefel u. Alkalien etc. ein Farbstoff, welcher Baumwolle blaugrau bis schwarz anfärbt. Dieser Farbstoff, bezw. die direkt erhaltene Rohschmelze läſst sich in zwei Farbstoffe zerlegen, von denen der eine die Fähigkeit besitzt, Baumwolle auch in k. Bade blau anzufärben, während der andere in schwefelalkalischem Bade braune Nüancen liefert. Wie bei dem Hauptpat. extrahiert man so lange mit kleinen Mengen h. W., bis von dem ll. blauen Bestandteil nichts mehr in Lsg. geht, u. isoliert aus den Filtraten den Farbstoff in geeigneter Weise. Der blaue Farbstoff ist unl. in konz. HCl, wird von H_2SO_4 langsam gelöst; aus der korinthfarbenen Lsg. fällt W. einen blauschwarzen Nd.

Kl. 22 d. Nr. 113 418 vom 5/3. 99. [9/8. 1900].

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhard & Co., Mühlheim a/M., *Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffs.* Das leicht zugängliche, aus o-Amidophenol u. Chlordinitrobenzol erhältliche *o-Oxy-o'-p'-dinitrodiphenylamin* liefert beim Schmelzen mit Schwefel und Schwefelalkali einen Farbstoff, welcher sich auf ungebeizter Baumwolle mit schwarzer Farbe waschecht fixiert, u. zwar ist die Nüance noch tiefer schwarz als die mittels p-Oxy-o'-p'-dinitrodiphenylamin erhaltene; sie wird durch Nachchromieren kaum verändert. Der Farbstoff ist l. in W. mit blauschwarzer Farbe, NaOH oder Schwefelnatrium ändert die Nüance nur wenig. Salzsäure entfärbt die Lsg. unter Auftreten brauner Flocken, welche in Lauge wieder mit blauschwarzer Farbe l. Der Farbstoff ist in Spiritus nicht l. und kann infolge dessen durch Spiritus von l. Beimengungen befreit werden.

Schluſs der Redaktion: den 3. September 1900.

Hof, A. C. 681.
Hougardy 682.
Jacoby, M. 682. 683.
Jean, F. 692.
Jolles, A. 667. 687. 694.
Kastle, J. H. 662.
Kendrick, A. 658.
Klett, A. 692.
Koenigsberger, J. 689.
Kondakow, J. 675.
Krafft, F. 664.
Labourasse, G. 680.
Lebbin, G. 693.
Levi, G. 658.
Locquin, R. 667.
Lövinson, O. 681.
Lucchesi, A. 663.
Luck, A. 698.
Lührig, H. 693.
Lutschinin, E. 675.
Maas, O. 686.
Magnus-Levy, A. 684.
Maurain, C. 657.
Mazzara, G. 675.
Munkert, A. 695.
Oddo, G. 660.
Osterwald, C. 688.
Panzer, T. 685.
Peratoner, A. 660.
Perdrix, L. 664.
Petit, P. 666. 680.
Petry, E. 687.
Pfaundler, M. 687. 694.
Pfropfe, A. 671.
Reinsch, A. 693.
Russig, F. 677.
Schütz, J. 686.
Schweitzer, R. 697.
Sieber, N. 685.
Source, L. M. de la 692.
Spiro, K. 684.
Sprenger, G. 672.
Swarts, F. 667.
Truchon 691.
Utz, F. 690.
Vaubel, W. 657.
Vespignani, G. B. 660.
Vieille, P. 658.
Walbaum, H. 677.
Wavelet 689.
Wehmer 696.
Werder, J. 690.
Winkler, F. 687.
Wolff, J. 688.
Wybauw, R. 688.
Zeynek, R. v. 682.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

„Der neben der Klassenzahl angegebene Buchstabe bezeichnet die durch die neue Klassencintheilung vom 1. Juni d. J. ab eingeführte Unterklasse, zu welcher die Anmeldung gehört."

Klasse: 10. September 1900.

12q. B. 26751. **Nitroverbindungen**, Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von — zu Aminen. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim. 9/4. 1900.

12q. C. 8820. $\alpha_1\alpha_2$-**Nitronaphtylamin**, Verfahren zur Darstellung des — und seiner Alkylderivate aus $\alpha_1\alpha_2$-Nitrochlornaphtalin. Chemische Fabrik Griesheim-Electron, Frankfurt a. M. 8/2. 1900.

12q. F. 12493. **Dicyanhydrochinon**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 19/12. 99

22a. F. 11986. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — für Baumwolle aus $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_3- bzw. β_4-sulfosäure; Zus. z. Anm. F. 11900. Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M. 1/11. 98.

22g. S. 12613. **Keramische Farben**, Verfahren zum Anreiben —. Société Lefranc & Cie., Paris. 3/7. 99.

13. September 1900.

6d. P. 10000. **Knochenkohle**, Verfahren zur Steigerung der Wirksamkeit von Holz- und —, welche für die Filtration insbesondere von alkoholischen Flüssigkeiten bestimmt sind. Franz Pampe, Halle a. S. 13/8. 98

8k. A. 7086. **Farbstoffe**, Verfahren zum Färben und Drucken mit schwefelhaltigen, direkt ziehenden —. Aktien-Gesellschaft f. Anilin-Fabrikat., Berlin. 23/4. 1900.

8k. B. 26374. **Seide**, Verfahren zur Erzeugung von Weberei-Nachahmungen auf —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 12/2. 1900.

12p. F. 11984. **Acetylphenylglycin-o-carbonsäure**, Verfahren zur Darstellung der neutralen Ester der —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 21/6. 99.

12q. B. 26710. **p-Amidophenylglyoxylsäure**, Verfahren zur Darstellung von —, deren Substitutionsprodukten und Homologen. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. 4/4. 1900.

22a. A. 6253. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Herstellung schwarzer —; Zus. z. Pat. 101274. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 14/2. 99.

22a. B. 23944. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung sekundärer — aus Nitroamidophenolsulfosäuren; Zus. z. Anm. B. 22910. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 20/12. 98.

22f. F. 12890. **Bleiweiss**, Verfahren zur Herstellung von — unter Benutzung einer rotierenden Trommel. Jules Auguste de la Fontaine, Brüssel. 16/11. 99.

48a. D. 9834. **Metalle**, Verfahren zum elektrolytischen Niederschlagen von —. Emile Louis Dessolle, Epinay sur Seine. 16/5. 99.

89h. W. 16128. **Bleisaccharatverfahren**, Verfahren zur Regeneration des Bleicarbonats beim —. Dr. A. Wohl und Dr. Alexander Kollrepp, Charlottenburg. 26/8. 1900.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin. Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

Im Verlage von **R. Friedländer & Sohn** in **Berlin** erschien:

Das genetische System der chemischen Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten in 8., mit 1 lithogr. Tafel. 1893. Preis 4 ℳ.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Werthigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

Caseïn

mehrere Qualitäten besonders preiswerth.
D. Müller & Co., Hamburg.

6 Stck. Gährbottiche aus Eichenholz mit 35 hl Inhalt, nur wenig gebraucht, vorzüglich erhalten, sind veränderungshalber sehr preiswerth zu verkaufen. Reflectanten erfahren Näheres sub L. V. 3514 **Rudolf Mosse, Leipzig.**

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch
der
wissenschaftlich bedeutenden Chemiker
herausgegeben von
Dr. Carl Schaedler.
Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

4 schmiedeeiserne Kochtöpfe 2 m hoch, $1^1/_4$ m l. W., 14 mm Wandstärke, unterer Theil aus dem Ganzen, billig zu verkaufen durch **E. E. Meyer, Chemnitz.**

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Lager-Cataloge: **Chemie: No. 412, 413, 414.**

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franko gesandt.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN NW.

Vor Kurzem erschien in unserem Verlage:

Ferd. Tiemann,

Ueber die drei Lemongrasölaldehyde des Herrn W. Stiehl.

50 Seiten in 8. — Preis **1 Mark.**

Geschichte und Systematik
der
Indigo-Synthesen
mit specieller Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur.
Von
Arnold Reissert.

27 Seiten gr. 8. — Preis 1 Mark.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 13. 1900. Bd. II.
S. 705—752.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauer in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Harpcke in Cassel. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Ing.-Chemiker O. Lutz in Riga. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

71. Jahrgang (5. Folge. 4. Jahrgang) 1900. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. Bouty, Über die dielektrische Kohäsion der Gase 705. — Ernst Waldemar Jungner, Ein primär wie sekundär benutzbares galvanisches Element mit Elektrolyten von unveränderlichem Leitungsvermögen 705. — E. Luther und D. R. Wilson, Über das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen 705. — Cl. Immerwahr, Berichtigung 706. — J. G. Mac Gregor, Über die Auffindung der Ionisation zusammengesetzter Lösungen von gegebener Konzentration und das entgegengesetzte Problem 706. — H. W. Bakhuis Roozeboom, Eisen und Stahl vom Standpunkte der Phasenlehre 706.

Anorganische Chemie. A. E. Tutton, Eine vergleichende Untersuchung der Doppelselenate der Reihe, $R_2M(SeO_4)_2.6H_2O$ 707. — G. Hinrichs, Über die Zusammensetzung der Luft in der Vertikalen und über die Konstitution der oberen Schichten der Atmosphäre 707. — A. W. Ssaposhnikow, Über den Zustand der salpetrigen Säure in wässerigen Lösungen 708. — H. Pélabon, Einwirkung von Wasserstoff auf die Sulfide des Arsens 709. — W. Reinders, Legierungen von Antimon und Zinn 709. — W. Herz, Zur Kenntnis der Aluminate 709. — W. Reinders, Das Gleichgewicht von Blei und Zink etc. 710. — W. Kerp und W. Böttger, Zur Kenntnis der Amalgame 710. — Arthur Rosenheim und S. Steinhäuser, Die unterschwefligsauren und schwefligsauren Alkalidoppelsalze des Silbers und Kupfers 713; Die Doppelverbb. von Ammoniumthiosulfat mit Silber- und Kupferhalogenüren 715. — Karl Hellwig, Über einige komplexe Silbersalze 715. — W. v. Kowalevsky, Verhalten einiger dem Zinnchlorid analoger Halogenverbb. der Kohlenstoffgruppen 716. — Berthelot, Über das ägyptische Gold 717. — A. Miolati u. I. Bellucci, Über die Pentachlorplatinsäure 717. — Robert W. Hall, Ursache des Gewichtsverlustes des Handelsplatins 717. — Heinrich Rössler, Verhalten des Rhodiums in Edelmetalllegierungen 717.

Organische Chemie. Octave Dony-Hénault, Über die Synthese von organischen Substanzen auf elektrischem Wege 719. — A. Mouneyrat, Neue, allgemeine Methode zur Darstellung gechlorter, bromierter und chlorobromierter Kohlenwasserstoffe der acyklischen Reihe 720. — I. Kissel, Über die Reaktion von Salpetrigsäureestern mit Alkoholen etc. 721. — I. Bevad, Reaktion von Salpetrigsäureestern etc. mit Zinkalkylen 724. — N. Kishner, Einwirkung von Silberoxyd auf Bromamine 725. — P. Melikow, Haloidooxysäuren 726. —

Ludwig Ramberg, Über die Einwirkung von Brom auf Phenylsulfonessigsäure und α-Phenylsulfonpropionsäure in wässeriger Lösung, ein Beitrag zur chemischen Kinetik 726. — Seyewetz, Über die Zusammensetzung der Verbindungen, welche aus Fuchsin und sulfonierten Azofarbstoffen erhalten werden 727. — C. Manuelli, Über das Lapachonon 727. — Marston Taylor Bogert und August Henry Gotthelf, Die direkte Synthese von Ketodihydrochinazolinen aus Orthoaminosäuren 728.

Gärungschemie und Bakteriologie. J. de Rey-Pailhade, Chemische Gärung mit Hefe in einem antiseptischen Medium 729. — P. Lindner u. B. Schellhorn, Versuche über die Wirkung von Mikrosol auf Gärungsorganismen 729. — W. Kuntze, Zur Kenntnis der Bedingungen der Farbstoffbildung des Bacillus prodigiosus 729. — Dunbar und W. Dreyer, Unters. über das Verhalten der Milchbakterien im Milchthermophor 730. — Günther u. Thierfelder, Weitere Unters. zur Frage der spontanen Milchgerinnung 730. — Alfred Wolff, Zur Reduktionsfähigkeit der Bakterien 731. — V. Omeliansky, Kultivierung der Nitrifikationsbakterien aus dem Boden 731. — S. Winogradsky und V. Omeliansky, Einfluß der organischen Substanzen auf die Arbeit der nitrifizierenden Mikroben 731. — V. Omeliansky, Über die Nitrifikation des organischen Stickstoffs 731. — Mazé, Die Knöllchenbakterien der Leguminosen 731.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. Th. Weyl, Über die Sterilisation von Wasser mittels Ozon 732. — P. Musehold, Über die Widerstandsfähigkeit der mit dem Lungenauswurf herausbeförderten Tuberkelbacillen in Abwässern etc. 732. — Armand Gautier, Brennbare Gase der Luft: Meerluft etc. 732. — H. Ost, Die Verbreitung der Schwefelsäure in der Atmosphäre 733. — Emanuel Formánek, Über die Giftigkeit der Ausatmungsluft 733. — Donato Ottolenghi, Desinfektion der tuberkulösen Sputa in Wohnräumen 733. — A. Weber, Die Bakterien der sogen. sterilisierten Milch des Handels, ihre biologischen Eigenschaften und ihre Beziehungen zu den Magen- und Darmkrankheiten der Säuglinge, mit besonderer Berücksichtigung der giftigen peptonisierenden Bakterien Flügge's 734. — W. Hesse, Verhalten pathogener Mikroorganismen in pasteurisierter Milch 735. — Leon Blum, Nährwert der Heteroalbumose des Fibrins etc. 735. — Max Rubner, Über Spaltung und Zersetzung von Fetten und Fettsäuren im Boden etc. 735. — Giuseppe Teyxeira u. Bimbi Ferruccio, Natürlicher und künstlicher Pfeffer 736. — H. Kreis, Fälschungen in der Schweiz etc. 737.

Mineralogische und geologische Chemie. E. Döll, Über einige Pseudomorphosen aus Brasilien 737. — St. J. Thugutt, Über den Zeagonit, als neues Zersetzungsprodukt des Nephelins 737. — F. Rinne, Einfluß des Eisengehalts auf die Modifikationsänderung des Boracits 738. — C. Viola u. E. H. Kraus, Über Fedorowit 738. — F. Zambonini, Über den Pyroxen Latiums 739. — O. Maschke † (mitgeteilt von H. Vater), Mikroskopische Studien über die Krystallisation des Gipses 739. — G. Harker, Zusammensetzung des Labradors und Topases aus New-Süd-Wales etc. 740. — M. Dittrich, Die Quellen des Neckarthales bei Heidelberg in geologisch-chemischer Beziehung 740.

Analytische Chemie. J. Formánek, Nachweis der Metallsalze 741. — Francesco Abba, Über die Notwendigkeit, die Technik der bakteriologischen Wasserunters. gleichförmiger zu gestalten 741. — R. E. Divine, Ein Verfahren zur Bestimmung von Kohlensäure in Carbonaten 742. — Robert Spurr Weston, Apparat zur Bestimmung von Ammoniak in Wasser nach der Wanklynmethode etc. 742. — W. H. Hess, Eine Methode zur raschen gewichtsanalytischen Bestimmung von Kalk 742. — R. W. Emerson Mac Ivor, Zur Aufschließung von Chromeisenerzen durch Borax 742. — Wilhelm Euler, Über die gewichtsanalytische Bestimmung des Zinks als Sulfat 742. — F. Mawrow, Trennung des Kobalts von Nickel 743. — O. F. Tower, Die Fällung der Sulfide von Nickel und Kobalt in einer Alkalitartratlösung, nebst einer Unters. über die Natur gewisser Tartrate dieser Metalle 743. — V. Mainsbrecq, Analyse von Zinn- und Weißblechgeräten 743. — Ottomar Henzold, Eine neue Reaktion auf Gelatine und Hausenblase 744. — W. Schütte, Nachweis von Wurstgift 744. — Ed. Delle, Der Nachweis von Stärkezucker im Wein 744; Quantitative Bestimmung des Saccharins in Getränken 744. — Norman Leonard u. H. Metcalfe Smith, Die polarimetrische Bestimmung von Campher in campherhaltigen Ölen 745. — C. Kippenberger, Beiträge zur analytischen Chemie der Alkaloide 745. — B. Hafner, Zur Glycyrrhizinbestimmung in Succus liquiritiae 745. — Harald Faber, Zusammensetzung dänischer Butter 746. — Utz, Beiträge zur refraktometrischen Unters. ätherischer Öle 746.

Technische Chemie. C. Häussermann, Die Elektrolyse der Alkalichloridlösungen in der industriellen Praxis 746. — L. Torré, Zur Färbung des Weines 747. — Hermann T. Vulte und Harriet Winfield Gibson, Die Chemie von Maisöl etc. 747. — Camille Schoen, Notiz über Disulfitfarben 748. — E. Bronnert, Anwendung der Cellulose zur Fabrikation künstlicher Seide 749. — R. Heise, Eine Methode zur vergleichsweisen Bestimmung der Lichtfärbungen von Kohlenwasserstoffflammen und elektrischen Glühlampen 749.

Neue Patente 750.

Chemisches Central-Blatt.

1900 Band II. Nr. 13. 26. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Bouty, *Über die dielektrische Kohäsion der Gase.* Befindet sich ein Gas in einem isolierenden Gefäfs zwischen den Platten eines Kondensators in einem konstanten elektrischen Felde, so giebt es für jeden Druck des Gases einen bestimmten Wert des elektrischen Feldes, unterhalb welches das Gas isoliert, und oberhalb welches es leitet. Dieser Grenzwert wird als „dielektrische Kohäsion" des Gases bezeichnet. Die Stärke des Feldes y ist gegeben durch $\frac{V_1 - V_2}{e}$, wo $V_1 - V_2$ die Spannung zwischen den Elektroden, e ihren Abstand bedeuten. Untersucht wurden Wasserstoff, Luft und Kohlensäure bei Drucken von 6,578—0,1053, resp. 3,369—0,00569, resp. 1,517—0,00523 mm. Für jedes Gas giebt es eine Verdünnung, bei der y ein Minimum ist. Bei den gröfseren gleichen Drucken ist y für Wasserstoff am kleinsten, für Kohlensäure am gröfsten, bei kleinsten gleichen Drucken ist y für Wasserstoff am gröfsten, d. h. das Gas leitet bei gröfseren Drucken am besten, bei kleineren am schlechtesten. Die Abhängigkeit von y vom Druck wird durch Kurven u. Interpolationsformeln ausgedrückt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 443—47.) BODLÄNDER.

Ernst Waldemar Jungner, *Ein primär wie sekundär benutzbares galvanisches Element mit Elektrolyten von unveränderlichem Leitungsvermögen.* Der Vf. behauptet, ein Element des Typus Kupfer, fein verteilt zwischen Kupferdrahtnetzen, Kalilauge, Silbersuperoxyd, pulverförmig zwischen Nickeldrahtnetzen, konstruiert zu haben, welches nach der Entladung, die nach dem Schema erfolgt:

$$Ag_2O_2 + 2KOH + 2Cu = Ag_2O + 2KOH + Cu_2O$$

wieder unter Eintritt der umgekehrten Rk. geladen werden könne. Die elektromotorische Kraft soll 0,93 Volt sein. Ein anderer Sammler soll aus Eisenhydroxydul in Kalilauge gegen Mangansuperoxyd in Kalilauge bestehen. Er „liefert eine elektrische Energie von 40—50 Wattstunden pro Kilogramm Totalgewicht und erzeugt hierbei einen Strom von 5—10 Watt pro Kilogramm. (Elektrochem. Ztschr. **7**. 102—4.) BODLÄNDER.

R. Luther u. **D. R. Wilson**, *Über das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen.* I. Wenn ein Stoff aus der niedrigsten Oxydationsstufe direkt in die höchste übergeht, so wird dabei ebensoviel Arbeit in maximo gewonnen, wie die Summe der maximalen Arbeiten ist, die bei der Oxydation der niedrigsten zur mittleren u. der mittleren zur höchsten geleistet werden kann. Der Übergang von Kupfer in Kupferchlorür u. von Kupferchlorür in Kupferchlorid giebt zusammen ebensoviel arbeitsfähige Energie, als der Übergang von Kupfer in Kupferchlorid. Da die elektromotorischen Kräfte dieser Rkk., multipliziert mit den Wertigkeiten a und b und mit $F = 96540$ Coulombs, die maximale Arbeit ausdrücken, so ist:

$$F \cdot a \cdot \pi_{n \to m} + F \cdot b \cdot \pi_{m \to h} = F \cdot (a + b)\, \pi_{n \to h},$$

wo $\pi_{n \to m}$ die elektromotorische Kraft beim Übergang der niedrigsten in die mitt-

lere, $\pi_{n \to k}$ beim Übergang in die höchste, $\pi_{m \to k}$ der mittleren in die höchste Oxydationsstufe ausdrücken, a u. b, bezw. $a + b$, die dabei in Betracht kommenden Valenzen sind. Daraus folgt:

$$\pi_{n \to k} = \frac{a\,\pi_{n \to m} + b\,\pi_{m \to k}}{a + b}.$$

Die elektromotorische Kraft für den Übergang der tiefsten in die höchste Stufe liegt also zwischen den beiden anderen elektromotorischen Kräften. Das folgt eben daraus, daſs bei dem ersten ebensoviel Volume ins Spiel treten, wie bei den beiden anderen zusammen.

Wenn Kupfer in Cupriionen übergeht, werden zwei $\pi_{n \to k}$ frei, dagegen nur ein $\pi_{n \to m}$ beim Übergang von Kupfer in Cupriionen, u. ein $\pi_{m \to k}$ beim Übergang von Cupro- in Cupriionen. Experimentell wurde der Satz an dem angeführten Beispiel vollkommen bestätigt. Es ergab sich:

$$\pi_{n \to k} = -0{,}5640 \text{ Volt} = \frac{\pi_{n \to m} + \pi_{m \to k}}{2} = \frac{-0{,}4075 + -0{,}7205}{2}.$$

(Z. physik. Ch. **34**. 488—94. 17/8. Leipzig.) BODLÄNDER.

Cl. Immerwahr, *Berichtigung*. Vf. bemerkt zu der S. 410 referierten Arbeit: „Potentiale von Kupferelektroden in Lösungen analytisch wichtiger Kupferniederschläge", daſs die von ihm ausgeführten Potentialmessungen bei 25° vorgenommen wurden, und zwar in molekular-normaler Lsg., während NEUMANN äquivalent-normale $CuSO_4$-Lsg. benutzte. (Z. anorg. Ch. **25**. 112. 22/8. [26/7.].) HELLE.

J. G. Mac Gregor, *Über die Auffindung der Ionisation zusammengesetzter Lösungen von gegebener Konzentration und das entgegengesetzte Problem*. (Elektrochem. Ztschr. **7**. 104—10. — C. **1900**. I. 390.) BODLÄNDER.

H. W. Bakhuis Roozeboom, *Eisen u. Stahl vom Standpunkte der Phasenlehre*. Auf Grund der von LE CHATELIER 1897 aufgestellten Ansicht, daſs die Legierungen von Eisen und Kohle zum Teil als feste Lgg. aufzufassen seien, aus denen sich bei Temperaturerniedrigung die reinen Elemente oder Verbb. ausscheiden können und auf Grund der Bobachtungen von ROBERTS-AUSTEN über das mkr. Gefüge u. über die Abkühlungskurven der Legierungen von Eisen u. Kohle behandelt Vf. die Vorgänge beim Erkalten des kohlenstoffhaltigen Eisens vom Standpunkt der Phasenlehre. Schmelzen mit mehr als 4,3% Kohlenstoff scheiden bei der Abkühlung zunächst Graphit aus, bis der eutektische Punkt von 1130° erreicht wird, bei welchem das eutektische Gemisch von Graphit und *Martensit* erstarrt, dessen Gesamtgehalt an Kohlenstoff 4,3% beträgt. Der Martensit ist eine feste Lsg. von Kohlenstoff in der γ-Modifikation des Eisens, die oberhalb 890° stabil ist. Ist der C-Gehalt 2—4,3%, so bilden die zuerst erstarrenden Martensitmischkrystalle mit höchstens 2% C das Gerüst, zwischen dem sich das eutektische Gemisch aus Martensit und Graphit mit 4,3 C ablagert. Schmelzen mit 0—2% C erstarren zu einer einzigen Phase, dem Martensit, dessen C-Gehalt vom Beginn bis zum Schluſs der Erstarrung sich ändert.

Die festen Legierungen mit mehr als 2% C scheiden bei der Abkühlung von 1130 auf 1000° noch etwas Kohle ab. Bei 1000° entsteht aus Martensit und Kohle das Eisencarbid Fe_3C, der *Cementit*, eine bestimmte chemische Verb. mit 6,6% C. Neben dem Cementit befindet sich in den Legierungen mit weniger als 6,6% C noch Martensit. Je tiefer die Temperatur sinkt, um so mehr verarmt der Martensit an Kohlenstoff, der als Cementit austritt, bis bei 690° der Martensit nicht mehr existenzfähig ist. Es ist der Umwandlungspunkt des γ-Eisens in α-Eisen durch den Kohlen-

stoffgehalt so weit erniedrigt worden, daſs das nur zwischen 770 u. 690° beständige β-Eisen gar nicht auftreten kann. Bei 690° wandelt sich aber das γ-Eisen des Martensits völlig in α-Eisen, den *Ferrit*, um, der wahrscheinlich gar kein Lösungsvermögen für Kohlenstoff besitzt. Der Kohlenstoffgehalt tritt als Cementit aus. Bei schneller Abkühlung der Schmelzen tritt sofort Cementit auf, und bei der B. des Cementits aus Martensit und Graphit entzieht sich ein Teil des letzteren der Aufzehrung.

Die Legierungen mit 0,85—2% C scheiden, wenn die Abkühlung von 1000 auf 690° genügend langsam erfolgt, Cementit aus u. zerfallen bei 690° in Cementit und Ferrit. Bei schneller Abkühlung können aber auch die Mischkrystalle des Martensits bestehen bleiben. Die Legierungen von 0—0,35% C scheiden zwischen 890 u. 770° die zwischen diesen Temperaturen beständige dritte Modifikation des Eisens aus, das *β-Eisen*, welches ebenfalls wahrscheinlich kein Lösungsvermögen für Kohle besitzt. Bei 770° geht das β-Eisen in α-Eisen über, und bei weiterer Abkühlung bildet sich aus den Mischkrystallen des Martensits nur noch α-Eisen. Die Legierungen mit 0,35—0,85% C scheiden nur unterhalb 770° Eisen in Form von α-Eisen aus. Alle Legierungen mit 0—0,85% C gehen bei 690° in das Konglomerat von Ferrit und Cementit über. Das eutektische Konglomerat mit 0,85% C ist der *Perlit*. Bei der Härtung durch Abschrecken kann die Umwandlung der Mischkrystalle auch hier unterbleiben. Es wird vom Vf. eine Deutung der Beobachtungen auch für den nicht ausgeschlossenen Fall gegeben, daſs α- und β-Eisen eine gewisse Menge Kohle auflösen können. Den *Austenit* faſst der Vf. als Mischkrystalle auf, die sich aus den konzentrierteren festen Legg. abscheiden und sowohl neben Martensit als neben Cementit vorkommen können. Sie sind unbeständig u. zerfallen bei langsamer Abkühlung in ein Konglomerat von Martensit und Cementit.

Die von JÜPTNER u. anderen versuchten Molekulargewichtsbestimmungen wurden vom Vf. einer Revision unterzogen. Es scheinen die Mischkrystalle, die sich zwischen 1650 und 1250 bilden, den Kohlenstoff im einatomigen Zustande zu enthalten, wobei allerdings die Möglichkeit besteht, daſs sie nicht einfache Atome C, sondern die Moleküle Fe_3C des Cementits enthalten. In den γ-Mischkrystallen bei niedrigerer Temperatur ist der Kohlenstoff vielleicht zweiatomig. Doch sind bisher alle Schlüsse über das Molekulargewicht des C in diesen Legierungen sehr zweifelhaft. Der Vf. behandelt auch die Verss. über die Diffusion des Kohlenstoffs bei verschiedenen Temperaturen unterhalb des F. vom Standpunkte der oben gegebenen Auffassung über die Struktur der Eisenkohlelegierungen. Er hebt die Bedeutung dieser Unterss. für die Praxis hervor. (Z. physik. Ch. **34**. 436—87. 17/8. Amsterdam.) BODL.

Anorganische Chemie.

A. E. Tutton, *Eine vergleichende Untersuchung der Doppelselenate der Reihe* $R_2M(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$. *Gruppe 1: Salze, welche Zink enthalten. Selensaures Kaliumzink*, $K_2Zn(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$. 0,7458 : 1 : 0,5073, ac = 75° 48′. Kurze Prismen bis Tafeln. Vollkommene Spaltbarkeit nach {$\bar{2}$01}. D. 2,5537. — *Selensaures Rubidiumzink*, $Rb_2Zn(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$. 0,7431 : 1 : 0,5019, ac = 74° 44′. Dicke Tafeln, gelegentlich Prismen. Vollkommene Spaltbarkeit nach {$\bar{2}$01}. D. 2,8604. — *Selensaures Cäsiumzink*, $Cs_2Zn(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$. 0,7314 : 1 : 0,4971, ac = 73° 49′. Flach prismatisch. D. 3,1153. — Wegen der ausführlichen optischen Unters. der angeführten Salze u. des Vergleichs der hierbei gewonnenen Resultate sei auf das Original verwiesen. (Z. Krystall. **33**. 1—29. Oxford.) HAZARD.

G. Hinrichs, *Über die Zusammensetzung der Luft in der Vertikalen und über die Konstitution der oberen Schichten der Atmosphäre.* Nach der Formel von LAP-

LACE $\log \frac{P}{p} = \frac{H}{K}$, wo P u. p die Drucke des Gases sind, die um die Höhe H in Myriametern voneinander entfernt sind und $K = \frac{1,8400}{D}$, D aber die Dichte des Gases ist, berechnet der Vf. die Zus. der Luft in verschiedenen Höhen unter der Annahme, daſs keine gegenseitige Beeinflussung der Gase stattfindet. Er findet folgende Zahlen:

Höhe in Myriametern	CO_2	O_2	A	N_2	H_2
0	0,03	21,00	1,20	77,75	0,02
3	0,00	13,90	0,28	85,18	0,64
6	0,00	7,52	0,00	75,54	16,94
10	0,00	0,3	0,00	4,6	95,1

(C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 442—43.) BODLÄNDER.

A. W. Saposhnikow, *Über den Zustand der salpetrigen Säure in wässerigen Lösungen.* Vorläufige Mitteilung. Vf. untersucht auf Vorschlag von BREDIG die Zersetzungsgeschwindigkeit von wss. Salpetrigsäurelsgg. in einer Atmosphäre von NO, sowie das Gleichgewicht in wss. Salpetrigsäurelsg. und die Verteilung von N_2O_3 zwischen $CHCl_3$ u. H_2O. Schwache HNO_2-Lsgg. wurden durch Einleiten von N_2O_3 in W. und starke durch Mischen äquivalenter Mengen von KNO_2 und HNO_3 dargestellt. Bei 18° geht die Zers. energisch vor sich, ist aber nach 250—300 Stdn. noch nicht zu Ende. Die Geschwindigkeitskonstante läſst sich nach der Formel (COHEN):

$$K = \frac{1}{C_\infty T} l \frac{C_T(C_0 - C_\infty)}{C_0(C_T - C_\infty)},$$

wo T die Zeit, C_0 die Anfangskonzentration von HNO_2, C_T die Konzentration nach der Zeit T, C_∞ die Konzentration nach 300 Stdn. und energischem Schütteln zu Ende des Vers. bedeuten, berechnen. Vorausgesetzt, daſs die Zers. nach der Formel $3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$ verläuft, ist ein chemisches Gleichgewicht bei $C_1^3 = KC_2^2C_3^2$, wo C_1 die Konzentration der HNO_2, C_2 die Konzentration der H- und NO_3-Ionen und C_3 diejenige des im W. gel. NO bedeuten, zu erwarten. Wird die Rk. in einer NO-Atmosphäre, welche sich unter gleichbleibendem Druck befindet, ausgeführt, so ist $K = C_1^3/C_2^2$. C_1 wurde durch Titration mit Chamäleon und MOHR'schem Salz bestimmt, unter Anbringung einer Korrektur für das in W. gel. NO. C_2 wurde derart gefunden, daſs nach Oxydation mittels Chamäleon der Gesamtstickstoff bestimmt wurde. Die Zers. wurde durch fortwährendes Schütteln beschleunigt. Der Eintritt des Gleichgewichts wurde durch Messen des NO-Volums festgestellt. Die Versuche wurden in einem cylindrischen Gefäſs, welches mit Hähnen für die Lsgg. u. mit einem Volumometer versehen war, ausgeführt. Eine gemessene Menge W. und ein geschlossenes Gefäſs mit N_2O_3 werden eingeführt, darauf die Luft durch CO_2 und diese durch andauerndes Einleiten von NO verdrängt und hierauf der NO-Behälter zerbrochen. Nach 2—4 Stdn. ist das Maximum der NO-B. erreicht. Aus den Tabellen ist ersichtlich, daſs die aus C_1^3/C_2^2 berechneten Zahlen wohl einer Gröſenordnung sind, aber noch lange keine Konstante vorstellen. Vf. nimmt an, daſs neben oben angeführter Gleichung wohl auch noch eine unmittelbare Zers. von Salpetrigsäureanhydrid vor sich geht.

Verteilung von N_2O_3 zwischen $CHCl_3$ und H_2O. N_2O_3 löst sich in $CHCl_3$ von $-20°$ mit anfangs grüner, später reinblauer Farbe. Dasselbe tritt beim Durchschütteln von N_2O_3-haltiger HNO_2 mit Chlf. ein. Unter 0° recht beständig,

färbt sich die Chloroformlsg. bei Zimmertemperatur bald grün, schließlich gelb: $N_2O_6 = NO_2 + NO$. Beim Schütteln der Chloroformlsg. mit W. verschwindet die Färbung nicht vollkommen. Durch Titration wurde gefunden: 1 Vol. $CHCl_3$ + 1 Vol. H_2O bei 18°.

Anfangskonzentration 1,009 N_2O_6 im Liter: im Chlf. 46%, im W. 54% N_2O_6
„ 0,0699 „ „ „ : „ „ 51%, „ „ 49% „

Schließlich wurde wss., durch Zers. von Nitriten hergestellte HNO_2-Lsg. mit $CHCl_3$ bei 0° unter Luftabschluß geschüttelt:

Konzentration der HNO_2 im Liter	$^1/_2$ HNO_2	$^1/_4$ HNO_2	$^1/_8$ HNO_2	$^1/_{20}$ HNO_2	$^1/_{40}$ HNO_2	$^1/_{80}$ HNO_2
Wss. Lsg.	80%	70,46%	55%	47%	50%	56%
Chloroform . . .	20 „	29,54 „	45 „	53 „	50 „	44 „
Verhältnis	2 Vol. Lsg. + 1 Vol. $CHCl_3$			1 Vol. Lsg. + 1 Vol. $CHCl_3$		

Die Verss. werden fortgesetzt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 375—81 und 1 Tafel. 13/8. [23/4.] Leipzig. Phys.-chem. Inst.) DAUGE.

H. Pélabon, *Einwirkung von Wasserstoff auf die Sulfide des Arsens.* Läßt man bei 610° auf überschüssiges Realgar Wasserstoff einwirken, so tritt ein Gleichgewicht der Reaktion:

$$2H_2 + As_2S_2 = 2H_2S + As_2$$

ein, wenn der Partialdruck des Schwefelwasserstoffs 93,07% ist. Dieser Wert wird aber nur dann erreicht, wenn so viel Realgar vorhanden ist, daß solches am Boden bleibt. Setzt man so viel Arsen zu, daß auch dieses Bodenkörper ist, so sinkt der Partialdruck des Schwefelwasserstoffs auf 78,68%. Läßt man Schwefelwasserstoff auf Arsen wirken, so ist der Partialdruck des Schwefelwasserstoffs beim Gleichgewicht kleiner als 78,68%, nämlich 64,90, weil unter den gewählten Versuchsbedingungen das entstandene Arsendisulfid noch nicht als Bodenkörper, sondern im Zustande des ungesättigten Dampfes vorhanden war. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 416 bis 419. [13/8.*].) BODLÄNDER.

W. Reinders, *Über die Legierungen von Antimon und Zinn.* Vf. versucht, die Vorgänge, welche bei der Erstarrung von Metalllegierungen stattfinden, durch eine Kombination der beiden üblichen Methoden, nämlich Bestimmung der Erstarrungskurve und Unters. der Mikrostruktur, näher aufzuklären. Da die bisherigen Bestimmungen der Erstarrungskurven von Antimonzinnlegierungen im Widerspruch mit einander und mit der Theorie von ROOZEBOOM stehen, wiederholt Vf. dieselbe nach der automatischen Methode von ROBERTS-AUSTEN. Die Kurve, welche im Original wiedergegeben ist, zerfällt in vier Zweige. Bei der Unters. der Mikrostruktur zeigen sich bis 8% Sb. Mischkrystalle von Sn u. Sb, dann die schon bekannten charakteristischen Würfel von der Zus. SbSn, dann andere Krystalle, vielleicht Sb_4Sn_3 oder Sb_3Sn_4 und oberhalb 51% Sb. Krystalle vom Sb-Typus. Es zeigt sich, daß in einer Legierung öfters nicht stabiles Gleichgewicht herrscht, und daß dies Gleichgewicht längere Zeit bestehen bleibt. Die Abkühlung aus dem geschmolzenen Zustande ist gewöhnlich zu rasch, u. die Übergangspunkte werden überschlagen. Hier mußten die Verss. abgebrochen werden. Von einer dritten Verb., die BEHRENS früher als vermutlich $SnSb_2$ angab, konnte nichts beobachtet werden. (Z. anorg. Ch. **25**. 113 bis 125. [20/6.] London. Lab. von ROBERTS-AUSTEN.) POSNER.

W. Herz, *Zur Kenntnis der Aluminate.* Für die Alkalialuminate wird allge-

mein die Formel $NaAlO_2$ angenommen, weil sie durch Lsg. eines Mol. metallischen Aluminiums in 1 Mol. Alkalihydrat entstehen. Durch Schütteln von mit Ammoniak gefälltem u. getrocknetem Aluminiumhydroxyd erhält nun Vf. Alkalialuminate von anderer Zus. Arbeitet man bei Zimmertemperatur und mit überschüssigem Aluminiumhydroxyd, so entstehen in Lsg. die Salze Na_2AlO_2 u. K_2AlO_2. Frisch gefälltes gelatinöses Aluminiumhydroxyd löst sich dagegen zu $KAlO_2$. (Z. anorg. Ch. **25**. 155 bis 156. 16/7. Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) POSNER.

W. Reinders, *Das Gleichgewicht von Blei und Zink mit Mischungen ihrer geschmolzenen Chloride.* Vf. will Systeme untersuchen, in denen eine Metallphase neben der Lsg. oder Schmelze von Metallsalzen anwesend ist. Ferner soll bestimmt werden, ob bei der Elektrolyse der Mischungen zweier Salze das ausgeschiedene Metall die Zus. hat, welche dem Gleichgewichtszustand entspricht. Es wurde ein Gemisch von reinem, besonders vorbereitetem Zinkchlorid und Bleichlorid bei 515° mit Strömen von 0,5 und 1,0 Amp. elektrolysiert und der ausgeschiedene Regulus, sowie das Salzgemisch untersucht. Das Resultat wird im Original in Form einer Kurve wiedergegeben. Es ergiebt sich, daſs die Zus. der Salzmischung, aus der sich beide Metallphasen neben einander abscheiden, nicht eine unveränderliche, sondern eine variable ist. Dieser Zustand kann deshalb nicht dem Gleichgewichtszustand entsprechen. Wahrscheinlich werden bei der Elektrolyse die Metalle in einem anderen Verhältnisse abgeschieden, als sie neben der Schmelze stabil sein können. Ferner bestimmt Vf. das Gleichgewicht zwischen Pb, Zn, $PbCl_2$ und $ZnCl_2$ bei 515°. Es zeigt sich, daſs die Reaktionsgeschwindigkeit auch bei diesen hohen Temperaturen nicht unendlich groſs ist. Dies bestätigt die Vermutung, daſs bei der Elektrolyse einer Salzmischung der Strom primär die Metalle in einem anderen Verhältnisse als dem des Gleichgewichts ausfällt, und daſs nachher als sekundäre Rk. das Streben, diesen Zustand zu erreichen, eintritt. Je gröſser daher die Stromstärke, mit der elektrolysiert wird, desto weiter ist das ausgeschiedene Metall vom Gleichgewicht entfernt.

Nachdem durch die Schüttelversuche nachgewiesen war, daſs neben jeder Salzmischung nur eine bestimmte Metallfl. bestehen kann, werden diese Ergebnisse mittels Messung des elektrischen Potentials bestätigt. (Z. anorg. Ch. **25**. 126—45. 20/6. Zürich. Elektrochem. Lab. d. eidgen. Polytechnikums, u. Amsterdam.) POSNER.

W. Kerp und **W. Böttger**, *Zur Kenntnis der Amalgame.* (2. Abhandlung.) Die Unterss. KERP's (Z. anorg. Ch. **17**. 284; C. **98**. II. 533) haben zur Bestätigung der Auffassung beigetragen, daſs sich die flüssigen Amalgame wie Lagg. verhalten, auf die sich die für letztere geltenden Gesetzmäſsigkeiten anwenden lassen. Ändert man also im Sinne des Phasengesetzes eine der vorhandenen Freiheiten des Systems, so daſs der Zustand instabil und schlieſslich ausgelöst wird, so wird sich eine neue Phase bilden, die entweder den einen Bestandteil des flüssigen Amalgams oder beide nach bestimmten oder wechselnden Verhältnissen enthalten kann. Von diesem Gesichtspunkte aus haben die Vff. von den Amalgamen der Alkalimetalle die des Na und Li, sowie des K und Rb, von denen der Erdalkalimetalle die des Sr und Ba und von den Amalgamen der Metalle der zweiten Gruppe des periodischen Systems die des Zn und Cd untersucht und sind dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt.

I. Amalgame der Alkalimetalle, gemeinschaftlich bearbeitet mit **H. Winter**. Vergleicht man die Alkalimetalle in bezug auf ihre Löslichkeit in Hg, so ergiebt sich, wie die Zusammenstellung zeigt, daſs dieselbe mit zunehmendem Verbindungsgewicht steigt:

	0°	25°	65°	100°
Prozente Li	0,04	0,07	0,11	0,13
„ Na	0,54	0,65	0,86	1,11
„ K	0,31	0,54	1,25	2,12
„ Rb	0,92	1,37	—	—

Weitere zahlenmäfsige Beziehungen sind aber nicht vorhanden. Im übrigen offenbart sich auch in der Amalgambildung die engere Zusammengehörigkeit zwischen Li und Na einer- und K und Rb andererseits.

Aufser dem Amalgam $NaHg_6$, das mit flüssigem Natriumamalgam von entsprechender Konzentration von 0° an bis etwa 40,5° im Gleichgewicht ist, bildet Natrium noch das Amalgam $NaHg_5$, welches von 40,5° bis etwa 150° existenzfähig ist und mit $LiHg_5$ nicht nur hinsichtlich der Formel, sondern auch in der Krystallform übereinstimmt. $LiHg_5$ ist das einzige Amalgam, das bis 100° hinauf beobachtet wurde.

Demgegenüber bilden K und Rb unter gleichen Bedingungen weit Hg-reichere Amalgame, wie KHg_{14}, KHg_{12}, $RbHg_{12}$, deren gemeinschaftliche Krystallform der Würfel ist, und deren Existenzgebiet, verglichen mit demjenigen von $NaHg_6$ und $LiHg_5$ ein ungleich geringeres ist. Vom Kaliumamalgam KHg_{14} liegt die obere Existenzgrenze bei ungefähr 0°; von da bis 71° resp. 73° ist KHg_{12} beständig, an das sich dann KHg_{10} anschliefst. Oberhalb 75° scheint auch die feste Phase ihre Zus. stetig zu ändern. $RbHg_{12}$ existiert in Berührung mit der Lsg. in Hg unterhalb 0°; ob oberhalb dieser Temperatur die Amalgame $RbHg_{11}$ u. $RbHg_{10}$ bestehen, oder ob die Zus. des festen Amalgams sich stetig ändert, bleibt noch zu ermitteln.

II. Amalgame der Erdalkalimetalle, gemeinschaftlich bearbeitet mit **G. Iggena**. Die Leichtigkeit der B. und die Beständigkeit der Amalgame nimmt in der Reihe der Erdalkalimetalle mit steigendem Atomgewicht zu; dementsprechend konnte die Zus. der Strontiumamalgame, wenn auch noch nicht vollständig, ermittelt und die Unters. des Bariumamalgams ohne grofse Schwierigkeit durchgeführt werden. Von einer Unters. des Calciumamalgams mufste dagegen abgesehen werden, da dieses sich nicht in gröfserer Menge und in der für diese Unters. erforderlichen Beschaffenheit herstellen läfst. Bezüglich der Löslichkeit der Metalle in Hg haben sich folgende Mittelwerte ergeben:

	0°	20°	30°	46°	56°	64,5°	81°	99°
Prozente Sr	0,73	1,04	1,27	1,35	1,54	1,79	—	—
„ Ba	0,15	0,33	0,43	0,52	0,69	—	0,98	1,28

Lagg. des Strontium- u. besonders des Bariumamalgams zeigen in hohem Grade die Neigung, übersättigt zu bleiben, eine Eigenschaft, die man bisher bei den Amalgamen der Alkalimetalle nicht beobachtet hat.

Aus der Unters. ergiebt sich, dafs das Strontiumamalgam $SrHg_{12}$ in Berührung mit flüssigem Amalgam bis 30° hinauf stabil ist, und dafs sich an dieses ein Gleichgewichtsgebiet zwischen zwei kontinuierlich veränderlichen Phasen anzuschliefsen scheint. Die von Guntz und Ferée beschriebenen Amalgame $SrHg_{14}$ und $SrHg_{11}$ haben die Vff. nicht erhalten können u. sprechen sie demnach nicht für einheitliche Substanzen an.

Die zwischen 0° und 100° beständigen Phasen des Bariumamalgams besitzen die Zus. $BaHg_{18}$ und $BaHg_{12}$, und zwar existiert im Gleichgewicht mit flüssigem Amalgam bis zu 30° $BaHg_{18}$, von diesem Punkte an bis 100° $BaHg_{12}$. Anzeichen für die

Existenz eines Amalgams $BaHg_{14}$, welches ebenfalls von GUNTZ und FERÉE beschrieben worden ist, haben sich nicht ergeben, so daſs die Vff. annehmen, daſs dieses nicht oder wenigstens nicht über 0° existiert; wie beim Strontiumamalgam, so scheinen die genannten Forscher auch hier Präparate analysiert zu haben, die noch nicht völlig von Mutterlauge befreit waren.

Mit Rücksicht auf die Stellung des Mg einerseits zu den eigentlichen Erdalkalimetallen, andererseits zu den Metallen der Zinkgruppe erhofften die Vff. von einer Unters. seines Amalgams interessante Ergebnisse, sie muſsten indessen wegen der überaus groſsen Empfindlichkeit des Amalgams gegen W. und den Sauerstoff der Luft von einer eingehenden Unters. absehen. Diese Zersetzungsgeschwindigkeit ist um so auffälliger, als allgemein nicht nur in den Amalgamen der Erdalkalimetalle, sondern sogar in denen der Alkalimetalle die Reaktionsfähigkeit dieser Elemente bedeutend herabgesetzt ist. Das Magnesiumamalgam oxydiert sich etwa so lebhaft, wie freies K enthaltendes Kaliumamalgam; Vff. erhielten es aus sorgfältig gereinigtem Mg-Band u. Hg beim Erhitzen auf über 300° (Löslichkeit des Mg etwa 1%), ohne daſs heftige Rk. oder gar Feuererscheinung dabei zu beobachten war. Beim Aufbewahren schied sich aus dem flüssigen ein krystallisiertes Amalgam mit 1,87% Mg ab, das also etwa der Zus. $MgHg_6$ entspricht.

III. Zink- und Kadmiumamalgam. (Beide Amalgame wurden durch Elektrolyse gesättigter Lagg. der betreffenden Sulfate erhalten.) Die bis zu einem gewissen Grade vorhandene Ähnlichkeit zwischen Zn und Cd einer- und Hg andererseits findet nach den Unterss. der Vff. auch darin ihren Ausdruck, daſs diese beiden Metalle weit löslicher — und zwar Cd noch löslicher, als Zn, so daſs jenes als das in Hg löslichste Metall erscheint — in Hg sind, als alle übrigen. Aus den für die flüssigen Amalgame gefundenen Mittelwerten berechnet sich die Löslichkeit des Zn und Cd wie folgt:

	0°	25°	44°	46,5°	63°	64,5°	81,5°	82°	99°
Prozente Zn .	1,62	2,15	—	3,03	—	3,44	5,12	—	—
„ Cd .	3,27	5,91	9,16	—	12,85	—	—	18,76	24,42

Die Löslichkeit des Zinks in Hg nimmt also mit steigender Temperatur bis 81,5° zu; bei 89,5° sowie bei 99° wurden jedoch geringere Werte gefunden, als bei 81,5°, und es muſs einstweilen dahingestellt bleiben, ob diese Zahlen den thatsächlichen Verhältnissen entsprechen. Die erhaltenen Bodenkörper — bei niederer Temperatur silberglänzende Krystallaggregate, bei höherer Temperatur krystallinische MM., in denen Krystallindividuen nicht besonders hervortreten — besitzen nicht nur die Fähigkeit, Mutterlauge oder Hg aufzusaugen und festzuhalten, so daſs sie nur sehr schwer davon zu befreien sind, sondern sie lieferten auch bei der gleichen, wie bei verschiedenen Temperaturen so stark voneinander abweichende Werte, daſs diese noch nicht in bestimmter Weise zu benutzen sind.

Beim Cd ist innerhalb des Intervalls von 0° bis etwa 44° offenbar derselbe Bodenkörper vorhanden, dessen Zus. nach der überwiegenden Mehrzahl der Analysen der Formel Cd_2Hg_7 entspricht. Oberhalb 44° wurden keine nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzten Bodenkörper mehr angetroffen, es folgt alsdann also ein Gleichgewichtsgebiet zwischen zwei kontinuierlich veränderlichen Phasen.

Was nun die aufgefundenen krystallisierten Amalgame $NaHg_8$, $NaHg_6$, $LiHg_6$, KHg_{14}, KHg_{12}, KHg_{10}, $RbHg_{12}$, $SrHg_{12}$, $BaHg_{12}$, $BaHg_{13}$ und Cd_2Hg_7 anbetrifft, so besitzen sie alle Eigenschaften, die eine chemische Verb. charakterisieren: unveränderliche, vom Wege der Darst. unabhängige Zus. und unveränderliche Eigenschaften,

welche von denen der Komponenten verschieden sind. Sie lassen sich alle ohne Zers. aus Hg umkrystallisieren, sofern dabei nicht die Temperaturgrenzen überschritten werden, innerhalb deren sie beständig sind, und besitzen alle charakteristische Krystallform. In ihrem Verhalten unterscheiden sich die Amalgame der Alkali- u. Erdalkalimetalle gegenüber den betreffenden Elementen durch größere Beständigkeit gegen den Einfluß der Luft und namentlich den des Wassers.

Bezüglich des Zusammenhanges, in welchem die krystallisierten Amalgame eines u. desselben Metalles stehen, fragt es sich noch, ob die an Hg reicheren Amalgame, deren Beständigkeitsgebiete ermittelt worden sind, ähnlich den Hydraten von Salzen als Verbb. eines Amalgams mit Hg oder als Verbb. im engeren Sinne aufzufassen sind. Im ersten Falle ließe sich annehmen, daß allen als chemische Individuen charakterisierten Amalgamen eines Metalles ein bestimmtes zu Grunde liegt, welches in verschiedenen Temperaturgebieten verschiedene Mengen Hg, etwa als Krystallquecksilber, in einfachen Verhältnissen aufnimmt; die Deutung im anderen Sinne würde vom Standpunkte der Valenztheorie häufig Schwierigkeiten bereiten. (Z. anorg. Ch. **25**. 1—71. 22/8. [Juni.] Berlin und Leipzig.) HELLE.

Arthur Rosenheim u. **S. Steinhäuser**, *Die unterschwefligsauren und schwefligsauren Alkalidoppelsalze des Silbers und Kupfers.* I. Alkalisilberthiosulfate. Trägt man frisch gefälltes AgCl in mäßig konz. Natriumthiosulfatlsg. ein, bis sich ein geringer Überschuß beim Schütteln in der Kälte nicht mehr löst, so verwandelt sich das ungel. AgCl beim Stehen in der Fl. in das sich alsbald in größerer Menge aus der Lösung abscheidende, in k. W. unl. Salz $Ag_2S_2O_3 \cdot Na_2S_2O_3$. Die Mutterlauge liefert wasserklare prismatische Blättchen der Verb. $Ag_2S_2O_3 \cdot 2Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$. Durch Einw. von $AgNO_3$ auf Na-Thiosulfatlsg. konnten dieselben Verbb. nicht erhalten werden.

Kocht man eine mit $AgNO_3$ versetzte mäßig kons. wss. Lsg. von K-Thiosulfat etwa $^1/_4$ Stunde lang und hält durch Zusatz von K_2CO_3 die Lsg. schwach alkal., so scheiden sich aus dem Filtrat prismatische Nadeln des wl. Salzes $3Ag_2S_2O_3 \cdot 5K_2S_2O_3$ ab. Beim Eintragen von AgCl in eine k. konz. Lsg. von K-Thiosulfat entsteht dagegen die in W. swl. Verb. $Ag_2S_2O_3 \cdot 3K_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$.

Wesentlich anders als K- u. Na-Thiosulfat verhält sich NH_4-Thiosulfat gegen Silbersalze; die aus AgCl erhaltene Verb. hat die Zus. $AgCl \cdot NH_4Cl \cdot 4(NH_4)_2S_2O_3$ (siehe folg. Ref.).

II. Alkalisilbersulfite. Saure Alkalisulfite lösen zwar in der Kälte bedeutende Mengen von AgCl und Ag_2SO_3, beim Stehen scheidet sich jedoch alsbald die ganze Silbermenge metallisch ab. Neutrales Na_2SO_3 giebt beim Absättigen mit Ag_2SO_3 eine Verb., deren Analysenwerte angenähert auf die Formel $Ag_2SO_3 \cdot Na_2SO_3 \cdot 2H_2O$ stimmen; dagegen entsteht beim Absättigen mit AgCl ein Salz von der außerordentlich komplizierten Zus. $Ag_2SO_3 \cdot 12Na_2SO_3 \cdot 84H_2O$.

Doppelverbb. mit K_2SO_3 ließen sich auf keine Weise darstellen, wohl aber solche mit neutralem NH_4-Sulfit, und zwar entstehen beim Absättigen mit Ag_2SO_3 in der Kälte die in W. ll. und an der Luft unter Schwärzung SO_2 abgebende Verb. $Ag_2SO_3 \cdot 8(NH_4)_2SO_3 \cdot 12H_2O$, beim Absättigen mit AgCl in der Kälte neben geringen Mengen eines anderen Salzes die ll. Doppelverb. $Ag_2SO_3 \cdot 4(NH_4)_2SO_3 \cdot 4NH_4HSO_3 \cdot 16H_2O$.

III. Alkalikupferthiosulfate. Bei der Einw. von Alkalithiosulfaten ist die Reduktion der Kupferoxyd- zu -oxydulsalzen zu berücksichtigen, welche Veranlassung zur Oxydation der Thioschwefelsäure zur Tetrathionsäure, schwefligen S. oder gar H_2SO_4, die alle möglicherweise die Thioschwefelsäure in den komplexen Kupferthiosulfaten teilweise substituieren, geben kann. Ferner giebt auch das Bestehen der Isomorphie zwischen den Salzen des einwertigen Cu und denen des Na zu Komplikationen Veranlassung.

Fügt man Na-Thiosulfatlsg. zu Lsgg. neutraler Cu-Salze, so werden diese zuerst hellgrün, dann gelb und bei grofsem Überschusse von NH_4-Thiosulfat farblos. Bei Zusatz von Na-Thiosulfatlsg. zu konz. $CuSO_4$-Lsg. bis zur intensiven Gelbfärbung wird eine Verb. $4Cu_2S_2O_3 \cdot 3Na_2S_2O_3 \cdot 6H_2O$, bei Zusatz des Thiosulfats bis zur Entfärbung und darauf folgende Zugabe von $CuSO_4$ bis zur Gelbfärbung dagegen das Salz $Cu_2S_2O_3 \cdot Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$ erhalten. Ähnliche Resultate lieferten einige mit molekularen Mengen der Reagenzien ausgeführte Verss., woraus zu schliefsen ist, dafs bei der Einw. von Na-Thiosulfat auf Cu-Salzlsgg. sich Gemische des im freien Zustande unbeständigen Cu-Oxydulthiosulfats mit Na-Thiosulfat bilden; die zahlreichen in der Litteratur angegebenen Körper sind daher keine chemischen Verbb., sondern Gemische.

Einfacher als bei den Na-Verbb. liegen die Verhältnisse bei den Kupferoxydulkaliumthiosulfaten, schon deswegen, weil die Isomorphie ausgeschlossen ist. Konz. Lsgg. des reinen $K_2S_2O_3 + 5H_2O$ geben mit konz. $CuSO_4$-Lsg. einen grünlich-gelben, mikrokrystallin. Nd. der Zus. $Cu_2S_2O_3 \cdot K_2S_2O_3 + 2H_2O$; dasselbe Salz scheidet sich aus einer gemischten Lsg. von 1 Mol. $CuSO_4$ und 2 Mol. K-Thiosulfat aus. Aus 1 Mol. $CuSO_4$ und 3 Mol. $K_2S_2O_3$ entsteht die tiefgelbe, wasserlösliche und recht beständige Verb. $Cu_2S_2O_3 \cdot 2K_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$, die beim Verweilen in verd. K-Thiosulfatlsg. oder bei Verwendung von 4 Mol. $K_2S_2O_3$ zur Umsetzung in das weifse, wasserfreie Salz $Cu_2S_2O_3 \cdot 2K_2S_2O_3$ übergeht.

Versetzt man konz. $CuSO_4$-Lsg. in der Kälte mit konz. NH_4-Thiosulfatlsg. bis zur Gelbfärbung oder Entfärbung, so krystallisiert die Verb. $Cu_2S_2O_3 \cdot 2(NH_4)_2S_2O_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ in seideglänzenden, verfilzten Nadeln aus. Die gleiche Verb. bildet sich beim Mischen konz. Lsgg. eines Mol. $CuSO_4$ und 3 oder 4 Mol. NH_4-Thiosulfat, während aus 1 Mol. Sulfat mit 2 Mol. Thiosulfat das unl., gelb gefärbte Salz $Cu_2S_2O_3 \cdot (NH_4)_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$ entsteht.

IV. Alkalikupfersulfite. Behandelt man frisch gefälltes Cu-Carbonat mit gesättigter $NaHSO_3$-Lsg., so krystallisiert aus der gelben Lsg. das gelbe Salz $2CuSO_3 \cdot Cu_2SO_3 \cdot 2Na_2SO_3 \cdot 8H_2O$, das beim Erwärmen rotbraunes Cupricuprosulfit liefert; leitet man aber unter Eiskühlung SO_2 in ein Gemisch einer konz. $CuSO_4$- u. Na_2CO_3-Lsg., so scheidet sich aus der farblosen Lsg. ein weifses Salz aus, das wegen seiner schnellen Umwandlung in das rote Cupricuprosulfit nicht analysiert werden konnte. Eine gelbe, durch Einw. von 2 Mol. $NaHSO_3$ auf 1 Mol. frisch gefälltes Cu-Carbonat erhaltene Lsg. scheidet beim Abkühlen ein gelbes mikrokrystallinisches, aufserordentlich unbeständiges Salz $5Cu_2SO_3 \cdot 2Na_2SO_3 \cdot 30H_2O$ ab; bei Anwendung von 6 oder 8 Mol. Bisulfit verläuft die Rk. ebenso, dagegen entsteht aus 10—20 Mol. $NaHSO_3$ und 1 Mol. Cu-Carbonat eine schön krystallisierte, gelbe, in W. fast unl. Verb. $2CuSO_3 \cdot Cu_2SO_3 \cdot 2Na_2SO_3 \cdot 6H_2O$.

Wird in ein Gemisch einer konz. $CuSO_4$- und überschüssiger K_2CO_3-Lsg. unter starker Eiskühlung SO_2 eingeleitet, so erhält man alsbald einen weifsgelben Krystallbrei des wasserlösl. Salzes $Cu_2SO_3 \cdot K_2SO_3$. Aus Lsgg. von 4, 6 oder 8 Mol. $KHSO_3$ u. 1 Mol. Cu-Salz scheidet sich das sehr luftbeständige, gelbe Salz $4CuSO_3 \cdot Cu_2SO_3 \cdot K_2SO_3 \cdot 16H_2O$ ab, während mit 10 oder mehr Mol. $KHSO_3$ das weifse Salz $Cu_2SO_3 \cdot K_2SO_3$ entsteht.

Konz. $CuSO_4$-Lsg., die mit Ammoniak bis zur B. eines Nd. versetzt wird, giebt beim Einleiten von SO_2, bis der anfangs ausfallende gelbe Nd. wieder verschwindet, die undeutlich krystallinische, grünlichweifse Doppelverb. $CuSO_3 \cdot Cu_2SO_3 \cdot (NH_4)_2SO_3 \cdot 6\frac{1}{2}H_2O$. Kocht man jedoch das rote Oxydoxydulsulfit mit neutralem NH_4-Sulfit, so scheidet sich das sehr unbeständige Salz $Cu_2SO_3 \cdot 7(NH_4)_2SO_3 \cdot 4H_2O$ ab, das beim Stehen in der Mutterlauge auf Zugabe von NH_3 gelbe Nadeln der Verb. $Cu_2SO_3 \cdot 6(NH_4)_2SO_3 \cdot 4H_2O$ liefert. Mit 2 und 4 Mol. NH_4HSO_3 setzt sich 1 Mol. $CuCO_3$ nicht völlig um, bei Anwendung von 6 oder 8 Mol. des Ammonsalzes erhält man die

grob krystallinische Verb. $Cu_2SO_3 \cdot (NH_4)_2SO_3$, neben der sich bei Verwendung von 15 Mol. NH_4HSO_3 auch das gelbe, in W. sll. Salz $Cu_2SO_3 \cdot 2(NH_4)_2SO_3 \cdot 3H_2O$ bildet.

Die Alkalithiosulfate und -sulfite vereinigen sich also mit dem Thiosulfat resp. Sulfit des Silbers und einwertigen Kupfers zu einer grofsen Zahl von Doppelverbb. Ob dieselben als Doppelsalze oder als komplexe Verbb. anzusprechen sind, läfst sich mit Bestimmtheit nicht beweisen, da die meisten Verbb. wl. und in Lsg. zers. sind.

Die K- und NH_4-haltigen Doppelverbb. dieser Art sind nach verhältnismäfsig einfachen stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt und sind, wie es scheint, als die Grundform dieser Verbb. zu betrachten. Die Na-Doppelsalze dagegen sind bei äufserlich ganz gleicher Form und chemisch ganz gleichen Rkk. stöchiometrisch fast stets verschieden u. meist sehr kompliziert zusammengesetzt. Sie sind jedenfalls nicht als chemische Verbb. anzusehen, am besten wohl noch als „feste Lsg." von Cupro-, resp. Silberthiosulfat und -sulfit. (Z. anorg. Ch. **25**. 72—102. 22/8. [20/6.] Berlin. Wissenschaftl.-chem. Lab.) HELLE.

Arthur Rosenheim und **S. Steinhäuser**, *Die Doppelverbindungen von Ammoniumthiosulfat mit Silber- und Kupferhalogenüren.* Lsgg. von Natrium- u. Kaliumthiosulfat lösen AgCl unter doppelter Umsetzung u. B. von Alkalisilberthiosulfaten; Ammoniumthiosulfat bildet dagegen eine wesentlich komplizierter zusammengesetzte, chlorhaltige Verb. von aufserordentlichem Krystallisationsvermögen. In ganz gleicher Weise wirkt das Ammonsalz auf die anderen Halogenverbb. des Silbers und einwertigen Kupfers ein.

Silberchlorid, -bromid, -jodid u. -rhodanid liefern die gleich zusammengesetzten Verbb. $AgCl \cdot NH_4Cl \cdot 4(NH_4)_2S_2O_3$, $AgBr \cdot NH_4Br \cdot 4(NH_4)_2S_2O_3$, $AgJ \cdot NH_4J \cdot 4(NH_4)_2S_2O_3$ und $AgCyS \cdot NH_4CyS \cdot 4(NH_4)_2S_2O_3$. Silbercyanid löst sich zwar ebenfalls in grofsen Mengen in Ammoniumthiosulfatlsg. und liefert gut ausgebildete Krystalle, die jedoch verschieden von denen der erstgenannten Verbb. sind, aber sie besitzen keine konstante Zus. und liefern Analysenwerte, die auf keine rationale Formel stimmen.

Die Halogenverbb. des einwertigen Kupfers bilden die analogen, aufserordentlich schön krystallisierenden Salze $CuCl \cdot NH_4Cl \cdot 4(NH_4)_2S_2O_3$, $CuBr \cdot NH_4Br \cdot 4(NH_4)_2S_2O_3$, $CuJ \cdot NH_4J \cdot 4(NH_4)_2S_2O_3$ und $CuCyS \cdot NH_4CyS \cdot 4(NH_4)_2S_2O_3$, die in trockenem Zustande unbegrenzt haltbar sind und sich an der Luft nicht oxydieren. Wie das Silbercyanid, so liefert auch Kupfercyanür schöne Krystalle von vollständig inkonstanter Zusammensetzung.

Ob diese Verbb. als Doppelsalze, Tripelsalze oder komplexe Verbb. aufzufassen sind, darüber hat sich eine Entscheidung noch nicht treffen lassen. Da ihre krystallographischen Eigenschaften von besonderem Interesse sein dürften, so werden die Ergebnisse der von O. TIETZE ausgeführten Messungen der Silberchlorid-, Silberbromid- u. der drei Kupferhalogenürverbb. mitgeteilt. (Z. anorg. Ch. **25**. 103—11. 22/8. [20/6.] Berlin. Wissenschaftl.-chem. Lab.) HELLE.

Karl Hellwig, *Über einige komplexe Silbersalze.* Es sind bisher nur sehr wenige eigentliche Doppelsalze bekannt, in denen das Anion einfach und das Kation komplex ist. Ein solches Salz erhält man durch Lsg. von Jodsilber in Silbernitratlösung. Es hat die Zus. $AgJ \cdot 2AgNO_3$. Über die Konstitution dieses Salzes in Lsg. ist noch nichts bekannt. Es zerfällt beim Übergiefsen mit W. anscheinend vollständig in seine Komponenten, doch ist dies kein Beweis dafür, dafs er in Lsg. überhaupt nicht existieren kann. In konz. Silbernitratlsg. löst sich das Salz ohne Zers. und wird nachgewiesen, dafs es wirklich als solches in Lsg. ist, und dafs es die erwarteten komplexen Ionen bildet. Bei der Elektrolyse wandert das Jodsilber wirklich zur Kathode, während, wenn die Lsg. etwa die Anionen $(NO_3)_2AgJ$ enthielte, es zur Anode wandern müfste. Die elektrolytische Dissociation findet wahrscheinlich neben einander nach folgenden beiden Möglichkeiten statt:

$$Ag_2J(NO_3)_2 = Ag_2J^{\cdot\cdot} + 2NO_3'$$
$$Ag_2J(NO_3)_2 = Ag_2J(NO_3)^{\cdot} + NO_3'.$$

Aufser der elektrolytischen Dissociation zerfallen sowohl die undissociierten Moleküle als auch die beiden Kationen folgendermafsen:

$$Ag_2J(NO_3)_2 = 2AgNO_3 + AgJ$$
$$Ag_2J^{\cdot\cdot} = 2Ag^{\cdot} + AgJ$$
$$Ag_2J(NO_3)^{\cdot} = Ag^{\cdot} + AgJ + AgNO_3.$$

Auch in den konzentriertesten Lagg. von Silbernitrat ist die Gesamtkonzentration des Doppelsalzes sehr klein, so dafs man annehmen kann, dafs die undissociierten Moleküle des Doppelsalzes nur in sehr geringer Menge vorhanden sind. Dafs AgJ und $AgNO_3$ wirklich in Lag. zu einem Komplexsalz zusammentreten u. nicht in Gestalt selbständiger Moleküle gelöst werden, wird durch die eintretende Siedepunktserniedrigung bewiesen. Es wurde ferner exakt bestimmt die Löslichkeit von Jodsilber, Bromsilber, Chlorsilber, Cyansilber und Rhodansilber in Silbernitrat, Jodsilber in Jodkalium, Bromsilber in Bromkalium, Chlorsilber in Chlorkalium u. Rhodansilber in Rhodankalium. Das *Salz* $Ag_2J(NO_3)_2$ krystallisiert aus der h. Lag. in farblosen, spitzen Nadeln ohne Krystallw. In der Lag. befindet sich wahrscheinlich noch ein anderes Doppelsalz von höherem Silbernitratgehalt, denn aus der bei Zimmertemperatur gesättigten Lag. von AgJ in $AgNO_3$ fällt bei Wasserzusatz zuerst etwas Salz $Ag_2J(NO_3)_2$ und erst nachher Jodsilber aus. Isoliert konnte das höhere Salz nicht werden. Nimmt man statt konz. eine verd. Lag. (1,5 norm.) von Silbernitrat zum Lösen des AgJ, so erhält man ein *Salz* $Ag_2J(NO_3)$ in kleinen, seidenglänzenden Nadeln. Ähnlich wurden erhalten die *Salze* $Ag_2Br(NO_3)$, $Ag_2(CN)(NO_3)$ und $Ag_2(SCN)(NO_3)$, ferner K_2AgJ_3, $KAgJ_2$ u. $KAg(CNS)_2$. (Z. anorg. Ch. **25**. 157—88. 16/7. Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) Posner.

W. v. Kowalevsky, *Über das Verhalten einiger dem Zinnchlorid analoger Halogenverbindungen der Kohlenstoffgruppen.* Zinnchlorid ist in wss. Lag. zu einem Gleichgewichtszustand zersetzt, in welchem neben den Zersetzungsprodukten beträchtliche Mengen $SnCl_4$ unverändert sind, während $SnBr_4$ u. noch mehr SnJ_4 viel weiter oder nahezu vollständig zersetzt sind. Vf. untersucht nun *Titantetrachlorid.* Eine Lösung von 10,297 g $TiCl_4$ in 100 ccm Wasser bildet sofort einen voluminösen Nd., der sich bei Zimmertemperatur völlig auflöst und nach ca. 15tägigem Stehen beim Schütteln wieder bildet. Bei allen diesen Änderungen bleibt die spez. Leitfähigkeit unverändert bei 18° $K = 0{,}306^4$. Die Titansäure beeinflufst also als Nd. oder in kolloidaler Lag. die Leitfähigkeit gleich stark. Die Leitfähigkeit liegt weit unterhalb der für vollständige Zers. zu erwartenden, so dafs man einen Gleichgewichtszustand annehmen mufs. Bringt man die Zers. durch Erhitzen zu Ende, so ist eine Wiederherstellung des bei Zimmertemperatur sich bildenden scheinbaren Gleichgewichtszustandes nicht zu beobachten, und zwar wahrscheinlich, weil die Titansäure durch das Erhitzen in einen veränderten Zustand übergeführt wird. In konz. salzsaurer Lag. bildet $TiCl_4$ wahrscheinlich eine komplexe Titanchlorwasserstoffsäure H_2TiCl_6 unter Gelbfärbung, die beim Verdünnen wieder verschwindet. Auch beim Lösen von TiO_2 in starker Flufssäure bildet sich wahrscheinlich eine komplexe Titanfluorwasserstoffsäure. Siliciumtetrachlorid in wss. Lag. zeigte sofort nach Herstellung der Lag. die völliger Zers. entsprechende Leitfähigkeit. Die Versuche zeigen, dafs die Zersetzlichkeit der Tetrachloride vom Zinn zum Titan und zum Silicium abnimmt, und dafs Kieselfluorwasserstoffsäure stärker komplex ist, als Titanfluorwasserstoffsäure und diese stärker als Zinnfluorwasserstoffsäure. (Z. anorg. Ch. **25**. 189—95. Petersburg. Chem. Inst. d. Bergakademie.) Posner.

Berthelot, *Über das ägyptische Gold.* Vf. legt dar, daſs man bis zu einem gewissen Grade aus der Ggw. oder Abwesenheit von Silber in antiken Goldplättchen das relative Alter derselben ermitteln kann. Die ältesten Goldproben enthalten Ag. Allerdings giebt es in der Natur, wenn auch selten, silberfreie Golderze. Vf. belegt seine Darlegungen durch Angaben der Analysen von drei Proben aus ägyptischen Gräbern. Von diesen drei Proben ist nur das aus der Perserzeit, d. h. aus einer Zeit, in der man im Orient Gold und Silber trennen konnte, stammende Goldplättchen silberfrei. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 461—63. [27/8.*].) HESSE.

A. Miolati und **I. Bellucci**, *Über die Pentachlorplatinsäure.* (Vgl. S. 623.) Salze der Pentachlorplatinsäure. Natrium- u. Lithiumsalze lieſsen sich nicht in fester Form rein gewinnen, doch konnte die Existenz eines neutralen Natriumsalzes, $Na_2[PtCl_5(OH)]$, in der Lsg. durch Leitfähigkeitsbestimmungen nachgewiesen werden. Bariumsalz, $Ba[PtCl_5(OH)]\cdot 4H_2O$. B. Durch vorsichtige Neutralisation einer konz. Lsg. von Pentachlorplatinsäure mittels einer gesättigten Lsg. von Barythydrat. Lange, gelbe Prismen. Silbersalz, $Ag_2[PtCl_5(OH)]$. B. Bei der Behandlung einer wss. Lsg. der Pentachlorplatinsäure in der Kälte mit einer Silbernitratlsg. Gelber Nd. Wird, wie das Silbersalz der Tetrachlorplatinsäure, von sd. W. nicht angegriffen im Gegensatz zu dem leicht sich zers. Sals $PtCl_5Ag_2$. Thalliumsalz, $Tl_2[PtCl_5(OH)]$. B. Bei der Vereinigung der wässerigen Lsgg. der Pentachlorplatinsäure und des Thalliumacetats in der Kälte. Blaſs rosa gefärbter Nd. Bleisalz, $Pb[PtCl_4(OH)]\cdot Pb(OH)_2$. B. Bei der Einw. einer wss. Lsg. von neutralem Bleiacetat auf eine Lsg. der Pentachlorplatinsäure in der Kälte, besonders bei Zusatz von etwas A. Gelbes Pulver, das in seiner Zus. ganz dem Bleisalz der Tetrachlorplatinsäure entsprach. — Mit Mn-, Co-, Cu-, Ni-, Zn- und Cd-Salzen gab die Pentachlorplatinsäure keine Ndd. — In den der Arbeit beigefügten allgemeinen Betrachtungen weist Vf. zunächst darauf hin, daſs auf Grund der Zus. der Salze die Formeln der Penta- und Tetrachlorplatinsäuren sich unzweifelhaft ergeben zu $PtCl_5(OH)H_2$, resp. $PtCl_4(OH)_2H_2$. Das Platintetrachlorid wäre gewissermaſsen als Anhydrid der Hexachlorplatinsäure zu betrachten, entsprechend dem Schema:

$$PtCl_6H_2 \rightleftarrows PtCl_4 + 2\,HCl,$$

u. vermag sich das Tetrachlorid wie mit HCl so auch mit W. zu vereinigen. Durch Vereinigung mit 1 Mol. HCl u. 1 Mol. H_2O liefert das $PtCl_4$ die Pentachlorplatinsäure, die auch als Derivat einer einbasischen S., $PtCl_5H$, durch Addition von 1 Mol. H_2O entstanden gedacht werden kann. So giebt ja beispielsweise auch die Überjodsäure mit Wasser noch verschiedene Hydrate, z. B. eine Säure H_5JO_6, deren Salze, $Me_2[JO_4(HO)]$, genau denen der Pentachlorplatinsäure entsprächen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. II. 97—102.) ROTH.

Robert W. Hall, *Ursache des Gewichtsverlustes des Handelsplatins beim Erhitzen unter gewissen Bedingungen.* Nach einer Besprechung früherer Beobachtungen zeigt der Vf., daſs, wenn man Platindrähte in einem Glasrohr unter einem Strom von verschiedenen Gasen durch elektrischen Strom bis beinahe zum Schmelzen erhitzt, Gewichtsverlust bei Anwendung oxydierender Gase eintritt, während bei Anwendung indifferenter oder reduzierender Gase das Gewicht nahezu konstant bleibt. Da sich der im ersteren Falle am Glasrohr abgesetzte Spiegel bei der Unters. als Platin erweist, nimmt der Vf. an, daſs sich in der Hitze ein flüchtiges Platinoxyd bildet, das sich beim Abkühlen zersetzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 494—501. August. [15/5.] New-York. University Laboratory of analytical Chemistry. HAVERMEYER Laboratory.) RUFF.

Heinrich Rössler, *Über das Verhalten des Rhodiums in Edelmetalllegierungen.*

Eine ganze Reihe von Erscheinungen, welche MIETZSCHKE in seinem Artikel über die Bestimmung des Iridiums in Edelmetalllegierungen (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **59**. 61; C. **1900**. I. 572) dem Iridium zuschreibt, kommen dem Rhodium zu. Zur Aufklärung derartiger Verhältnisse sind synethische Proben mit reinen Metallen unumgänglich nötig.

Rh legiert sich mit Ag nicht. Trägt man kleine Mengen von Rh mit Feinsilber auf der Kapelle in geschmolzenes Pb ein und treibt das Silberkorn fein, so ist dieses nach dem Erstarren nicht glänzend weifs, sondern matt und grau. Das Rh sitzt dem Silberkorn oben als dünne Haut auf u. zeigt sich nach Lösen des Ag in HNO_3 in Form schöner, sechsseitiger Plättchen und leiterförmig und sternförmig zusammengewachsener Kryställchen. Nur in geschmolzenes Ag ohne Pb eingebracht, schwimmt Rh wiederum oben auf, bleibt aber amorph. Zur Krystallisation scheint also eine Lsg. in Pb stattgefunden zu haben. Es ist anzunehmen, dafs die D. des Rh nicht 12,1, sondern wesentlich niedriger ist. Ir verhält sich gegen Ag ganz analog, legiert sich nicht mit ihm, scheidet sich bei Ggw. von Pb nach dem Abtreiben in Form schön glänzender kleiner Oktaederchen ab, bleibt ohne Pb amorph, lagert sich aber am Boden des Silberkorns ab. Pt bildet dagegen mit Ag richtige Legierungen.

Schmilzt man Pt mit einem Überschufs von Ag, so zeigt sich die merkwürdige Erscheinung, dafs ein Teil des Pt in HNO_3 l. wird. VON DER ROPP hat nachgewiesen, dafs der unl. zurückbleibende Teil oxydiert, ll. in HCl ist u. beim Erhitzen W., N_2O_3 und O abgiebt. Ein ähnliches Verhalten zeigt der Anodenschlamm bei der MÖBIUS'schen elektrolytischen Scheidung von Au- und Pt-haltigem Ag. Schmilzt man Au und Rh zusammen, so verliert das Rh in analoger Weise seine Unlöslichkeit in Königsw. Die Grenze der Löslichkeit des Rh in Au scheint wenig über 1% zu liegen. Schmilzt man mehr Rh hinein, so hinterbleibt es beim Auflösen des Au in Königsw. in federförmig oder sternförmig zusammengewachsenen Krystallgruppen von Rh-Metall zurück. Dafs sich Rh in krystallisiertem Zustande in dem Golde vorfindet, auch ohne Ggw. von Pb, beweist, dafs es im geschmolzenen Au gel. war. Bei mehr wie 10% Rh-Zusatz, ist ein Teil des Löserückstandes amorph. Ir legiert sich nicht mit Au, bleibt nach dem Zusammenschmelzen mit Au und dessen Lösen amorph zurück und löst sich nicht in Königswasser.

Wie weit verschiedene Metalle beim Zusammenschmelzen sich in einander auflösen und dabei chemische Verbb. eingehen, hängt natürlich sehr von der dabei in Anwendung kommenden Temperatur ab. Es ist anhaltend und wesentlich höher, als bis zum F. des niedriger schm., wenn auch durchaus nicht bis zum F. des höher schm. Metalls zu erhitzen; so löst sich Au in Bi bei ca. 400°, Pt in Ag bei ca. 1200° leicht auf. Manche Metalle sind in einem anderen überhaupt unl., so Fe, Rh, Ir nicht in Ag. Vollständig gleichmäfsige Legierungen werden bekanntlich nur beim Einhalten ganz bestimmter Atomgewichtsverhältnisse erreicht. Alle anderen Legierungen werden aus einem mehr oder weniger gleichmäfsigen Gemisch dieser chemischen Verb. mit dem überschüssig vorhandenen Metall bestehen. Ist die chemische Verb. der Metalle schwerer schm. als das im Überschufs vorhandene Metall, so scheidet sie sich aus der Mutterlauge des letzteren in Kryställchen aus, ist sie leichter schm., so ist sie in der erstarrten M. zwischen den Krystallen dieses Metalles eingelagert, ohne selbst deutliche Krystallformen anzuzeigen (vergl. Z. anorg. Ch. **9**. 51; C. **95**. II. 179).

Ein Beispiel für das eben Gesagte bildet das Verhalten von Rh in geschm. Bi. Bei 2—5% Rh hinterbleiben beim Lösen in HNO_3 glänzende Nadeln, unt. Mikr. sich als stangenförmig gruppierte Krystallaggregate erweisend, der Zus. $RhBi_4$. Diese Krystalle lösen sich in Königswasser wie in sd. HNO_3 zu einer dunkelbraunen Fl. Schmilzt man $RhBi_4$ entsprechend 12% Rh und 88% Bi, so löst sich die ganze M. in Königsw. oder sd. konz. HNO_3 klar auf, durch verd. HNO_3 läfst sich aber Bi

nicht herauslösen. Nimmt man mehr Rh, als der Formel $RhBi_4$ entspricht, und erhitzt stark und anhaltend, so bleiben beim Lösen der Schmelze ähnlich geformte Krystalle, wie eingangs beschrieben, von reinem Rh zurück, bei zu viel Rh-Zusatz daneben amorphes Rh. Das Verhalten des Rh in Bi erklärt auch dessen Verhalten in Au.

Zur Bestimmung des Pt in Güldischplanschen wird in der Scheideanstalt beim Pt-Gehalte von nur wenigen Tausendteilen das eine von zwei gleichmäfsig quartierten und abgetriebenen Körnern mit konz. Schwefelsäure, das andere mit Salpetersäure vorschriftsmäfsig ausgekocht, und das Mehrgewicht des Rückstandes bei der ersten Probe über das bei der zweiten gilt als Platingehalt, da bei Ggw. von Gold die geringe Menge Pt sich so gut wie vollständig auflöst. Beträgt der Platingehalt mehr, aber nicht über 20 Tausend Teile, so kann man sich dabei beruhigen, dafs Quartieren und Auskochen mit Salpetersäure zweimal hintereinander auszuführen. Bei noch höherem Platingehalt aber wird das Silber vorschriftsmäfsig durch wiederholtes Kochen mit Schwefelsäure entfernt; der Rückstand wird unter Vermeidung von Salpetersäureüberschufs in dünnem Königsw. aufgelöst, wobei etwa vorhandenes Ir und Rh zurückbleiben und abgezogen werden, und dann wird das Gold mit Eisenchlorürlsg. ausgefällt, filtriert und mit dem Filterchen auf der Kapelle in geschmolzenes Blei eingetränkt und heifs abgetrieben. Eisenchlorür ist ein vollkommeneres Trennungsmittel für Platin und Gold als Eisenvitriol, wodurch leicht etwas Platin mit Gold niedergeschlagen wird. (Chem.-Ztg. **24**. 733—35. 29/8. Lab. d. Deutsch. Gold- u Silb.-Scheide-Anst. zu Frankfurt a. M.) Woy.

Organische Chemie.

Octave Dony-Hénault, *Über die Synthese von organischen Substanzen auf elektrischem Wege. Zweite Mitteilung.* (Vgl. Z. f. Elektrochemie **6**. 534; C. **1900**. I. 1262.) Es wurde geprüft, ob die B. von *Jodoform* bei der Elektrolyse einer mit A. versetzten Lsg. von Jodkalium und Kaliumcarbonat auf direkter Einw. des Jods auf den A. beruht, oder ob Umwandlungsprodd. des Jods sekundär die Jodoformbildung verursachen. Dafs letzteres der Fall ist, geht daraus hervor, dafs Zusatz von A. zu der Lsg. von Jodkalium und Kaliumcarbonat keine Erniedrigung des Zersetzungspunktes hervorruft. A. wirkt also nicht als Depolarisator und reagiert nicht direkt mit dem entbundenen Jod. Vielmehr reagiert der A. sekundär mit dem aus dem Jod entstandenen Hypojodit. Der Zersetzungspunkt der Lsg. liegt tiefer, als bei der Alkalinität der Lsg. der Entbindung des Jods entspricht. Es wirkt also das Kaliumcarbonat depolarisierend auf das Jod, indem es mit diesem Hypojodit bildet. Die unterjodige S. kann nun entweder mit dem A. unter B. von Jodoform reagieren:

$$C_2H_5OH + 5HJO = CO_2 + CHJ_3 + 2HJ + 4H_2O,$$

oder sie kann sich in Jodsäure u. Jodwasserstoff, bezw. deren Salze umwandeln:

$$3HJO = 2HJ + HJO_3.$$

Das Mafs der Ausbeute an Jodoform hängt daher von der relativen Geschwindigkeit dieser beiden konkurrierenden Prozesse ab. Es ergab sich, wie auch die Theorie voraussehen läfst, dafs die Geschwindigkeit der Jodatbildung durch Zusatz eines Überschusses von Jodid und namentlich von Jodat beträchtlich verringert und demgemäfs die Ausbeute an Jodoform beträchtlich erhöht wird. Das sichert dem elektrolytischen Prozefs einen Vorsprung vor dem rein chemischen, weil bei ersterem von Anfang an Jodid im Überschufs vorhanden ist. Der chemische Prozefs der Jodoformbildung könnte verbessert werden, wenn man der mit Carbonat versetzten Lsg. Jodid oder Jodat zusetzt. Das wäre jedenfalls rationeller als der in der Technik

eingeschlagene Weg nach jeder Operation durch Einleiten von Chlor das Jodid und Jodat (? Ref.) zu zerstören. — Dafs Jodoform durch die Einw. von unterjodiger S. auf A. entsteht, läfst sich direkt nachweisen, indem man die durch Schütteln einer alkoh. Lsg. von Jod mit Quecksilberoxyd und Filtration gewonnene Lsg. von Unterjodigsäureanhydrid, die von elementarem Jod ganz frei ist, bei 60° zu einer Lsg. von Jodkalium und Alkalicarbonat giebt. Die Jodoformbildung tritt sofort ein.

Die B. von Bromoform und Chloroform auf elektrolytischem Wege ist zwar patentiert, aber nicht möglich. Das liegt daran, dafs die Zersetzungsspannung, bei der unterjodige S. entsteht, tiefer liegt als die, bei der Sauerstoff entladen wird, bei der also der A. oxydiert wird. Dagegen liegt der Punkt der B. der unterbromigen u. unterchlorigen S. höher als der Entladungspunkt der OH-Ionen. Es wird also bei der Elektrolyse die Stromarbeit nur in der Oxydation des A. zu Aldehyd, Äthylacetat etc. bestehen, ohne dafs es zur B. der unterbromigen und unterchlorigen S. kommt, die ihrerseits erst Bromoform und Chloroform mit A. bilden würden. Es kommt noch hinzu, dafs die letztere Rk. erst bei 80° schnell erfolgt, wobei die Umwandlung des Hypochlorits u. Hypobromits in Chlorat und Bromat sehr schnell von statten geht. (Z. f. Elektrochemie **7**. 57—65. 2/8. Göttingen. Inst. f. physikal. Chem.)

BODLÄNDER.

A. Mouneyrat, *Neue, allgemeine Methode zur Darstellung gechlorter, bromierter und chlorobromierter Kohlenwasserstoffe der acyklischen Reihe.* In eingehender Weise berichtet Vf. über die bisherigen Verss. zur Chlorierung und Bromierung von KW-stoffen etc. unter Anwendung von Chlor- und Bromüberträgern. Aus dieser Zusammenstellung der Litteratur ergiebt sich, dafs Chlor- u. Bromüberträger wesentlich bei Chlorierungen und Bromierungen in der aromatischen Reihe benutzt worden sind. Vf. hat nun in dem Aluminiumchlorid und Aluminiumbromid einen Chlor-, bezw. Bromüberträger für die aliphatische Reihe gefunden und hat auf die Benutzung dieser Verbb. eine allgemein anwendbare Methode zur Chlorierung und Bromierung in der acyklischen Reihe begründet. Die Ergebnisse seiner Unterss. legt Vf. in zwei gröfseren Abteilungen: Chlorierung und Bromierung dar. Jede dieser beiden Abteilungen zerfällt in fünf Kapitel, in welchen die entsprechenden Halogenverbb. der Äthan-, Propan-, Butan-, Pentan- und Hexanreihe behandelt werden.

Über die Halogenverbb. der Äthan-, Äthylen- und Propanreihe hat Vf. bereits früher eine Reihe von Mitteilungen in C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. Paris gemacht u. ist über dieselben in mehreren Referaten berichtet worden: *Halogenverbindungen der Äthanreihe*: C. **97**. II. 797. 798; **98**. I. 882. 883. 1018. — *Halogenverbindungen der Äthylen- u. Acetylenreihe*: C. **98**. II. 174. 175. 272. 411. — *Halogenverbindungen der Propanreihe*: C. **98**. I. 596. 963; **99**. II. 336. Von den neu beschriebenen Verbb. sei folgendes mitgeteilt:

Butanreihe: *Isobutylchlorid*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2Cl$; durch Sättigen von Isobutylalkohol mit HCl und Erhitzen der Lsg. auf 130° dargestellt, Kp. 68,5°, spaltet bei Einw. von $AlCl_3$ bei 8—10° HCl ab unter B. von *Isobutylen*, $(CH_3)_2C : CH_2$, welches durch Überführen in *Isobutylenbromid*, $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2Br$, Kp. 148—149°, D_{16}. 1,795 nachgewiesen wurde. Die Einw. von $AlCl_3$ auf Isobutylchlorid erfolgt also früheren Mitteilungen (l. c.) entsprechend nach den Gleichungen:

1. $(CH_3)_2CH \cdot CH_2Cl + AlCl_3 = (CH_3)_2C(AlCl_3)(CH_2Cl) + HCl.$
2. $(CH_3)_2C(AlCl_3)(CH_2Cl) = AlCl_3 + (CH_3)_2C : CH_2.$

Also auch hier findet, wie bei den früheren Unterrs. dargelegt worden ist, bei der Einw. von $AlCl_3$ die B. einer doppelten Bindung statt, und zwar erfolgt dieselbe in der Butanreihe bei niederer Temperatur, als in der Propanreihe. Chloriert man Isobutylchlorid in Ggw. von $AlCl_3$ unter Kühlung mit Eiswasser, so entsteht neben unverändertem Isobutylchlorid, das *Dichlorisobutan* (Ausbeute 25—40%), $(CH_3)_2CCl \cdot$

CH_2Cl, Kp. 108°, giebt beim Behandeln mit alkoh. KOH *Monochlorisobutan*, $(CH_3)_2C:CHCl$, Kp. 65—68°, D_{16}. 0,925. Außerdem bilden sich bei der Chlorierung 45—50% *1,1,2-Trichlorisobutan*, $(CH_3)_2CCl\cdot CHCl_2$, Kp. 158—162°, D^{16}. 1,295, geringe Mengen eines höher sd. *Trichlorisobutans*, $C_4H_7Cl_3$, Kp. 170—175°, und ein Gemenge von Tetra- und Pentachlorisobutan. Wird das 1,1,2-Trichlorisobutan mit $AlCl_3$ versetzt und bei 25—30° Cl eingeleitet, so wird ein Gemenge von *Tetrachlorisobutan*, $C_4H_6Cl_4$, Kp. 185—190°, D^{16}. 1,43, mit *Pentachlorisobutan*, $C_4H_5Cl_5$, Kp. 210—215°. D^{16}. 1,579, gewonnen.

Über die *Bromderivate der Butanreihe* wurde bereits früher berichtet (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 226; C. **99**. II. 475).

Pentanreihe. Das zum Ausgangsmaterial dienende *Methyl-2-chlor-4-butan*, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$, wurde durch Einw. von gasförmiger HCl auf Amylalkohol dargestellt, Kp. 98—99°. Zur Chlorierung von 250 g desselben sind nur 2—2,5 g $AlCl_3$ nötig. Es wurde so lange Cl eingeleitet, bis die der Gleichung:

$$C_5H_{11}Cl + Cl_2 = C_5H_{10}Cl_2 + HCl$$

entsprechende Gewichtsvermehrung eingetreten war. Das Reaktionsprod. ist ein Gemenge von einem kryst. *Trichlorpentan*, $C_5H_9Cl_3$, F. 115—116°, Kp. 175—178°, und einem flüssigen *Trichlorpentan*, $C_5H_9Cl_3$, Kp. 180—185°, D^{16}. 1,234, mit Tetrachlorpentan. Leitet man so lange Cl ein, bis die Gewichtsvermehrung der Gleichung:

$$C_5H_{11}Cl + Cl_2 = C_5H_8Cl_4 + 3\,HCl$$

entspricht, so erhält man neben wenig Trichlorpentan ein *Tetrachlorpentan*, $C_5H_8Cl_4$, Kp. 220—225°, D^{16}. 1,427 (Ausbeute 40%), u. ein *Pentachlorpentan*, $C_5H_7Cl_5$, prächtige Krystalle, F. 76—77°, Kp_{16}. 145—150°. — In entsprechender Weise wurden aus *Amylbromid*, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2Br$, Kp. 120°, bei Einw. von Br und $AlBr_3$ *Pentabrompentan*, $C_5H_7Br_5$, schöne Krystalle, F. 112°, erhalten. Bei dieser Rk. entstand nur die Pentabromverb.

Hexanreihe. Die bei Anwendung der Rk. auf Hexylchlorid entstehenden Verbb. wird Vf. später beschreiben. — Zur Darst. von *Hexylbromid* wurde erst durch Reduktion von Mannit mit HJ das entsprechende *Hexyljodid*, Kp. 166—167°, gewonnen und durch Erhitzen mit einer alkoh. Lsg. von Kupferbromid umgewandelt. Das Hexylbromid ist eine angenehm riechende Fl., Kp. 141—144°. Bei Einw. von Br und $AlBr_3$ giebt das Hexylbromid ein *Tetrabromhexan*, $C_6H_{10}Br_4$, F. 163—165°.

Die Unterss. des Vf.'s über die Wirkung des $AlCl_3$, bezw. $AlBr_3$ als Chlor-, bezw. Bromüberträger haben das Resultat ergeben, daſs bei Ggw. dieser Körper durch Abspaltung von HCl, bezw. HBr eine Äthylenbindung geschaffen wird, an welche dann die Halogene addiert werden. Die beim Chlorieren in Ggw. von $AlCl_3$ stattfindenden Rkk. lassen sich durch folgende, allgemeine Formeln darlegen:

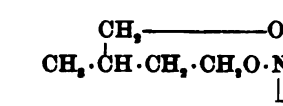
1. $C_nH_{2n+1}\cdot CH_2\cdot CH_2Cl + AlCl_3 = HCl + C_nH_{2n+1}\cdot CH(CH_2Cl)(AlCl_2)$;
2. $C_nH_{2n+1}\cdot CH(CHCl)(AlCl_2) = AlCl_3 + C_nH_{2n+1}\cdot CH:CH_2$;
3. $C_nH_{2n+1}\cdot CH:CH_2 + Cl_2 = C_nH_{2n+1}\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$.

Als allgemeine Regelmäſsigkeiten ergeben sich die folgenden: 1. Für ein und dieselbe Menge Chlorderivat u. $AlCl_3$ ist die Chlorierungstemperatur von zwei analogen Chlorderivaten zweier verschiedener Serien umgekehrt proportional der Länge der Kette des KW-stoffs. — 2. Die Chlorierungstemperatur von zwei in ungleicher Weise chlorierten Derivaten einer und derselben Reihe ist direkt proportional der Anzahl der in den beiden Körpern enthaltenen Halogenatome. (Ann. Chim. Phys. [7] **20**. 485—574. August.) Hesse.

I. Kissel, *Über die Reaktion von Salpetrigsäureestern mit Alkoholen u. Ketonen*

in Gegenwart eines Chlorwasserstoffsäureüberschusses (in alkoholischer Lösung). Der in Journ. russ. phys.-chem. Ges. **28**. 882 beschriebene, als Einwirkungsprodukt von Isoamylnitrit, Äthylalkohol und HCl entstandene Äther, $C_{15}H_{30}O_2$, bildet mit HJ bei 110—120° neben Isoamyl- auch Äthyljodid. Offenbar reagiert der nur als Medium verwandte Äthylalkohol mit; es wurde daher die Darst. in isoamylalkoh. Lsg. wiederholt. Das bei der Dest. mit Wasserdampf übergegangene Öl bestand zum größten Teil aus Isoamylalkohol neben einer *Verbindung* $C_{10}H_{22}O_2$, Kp. 170—173°, welche sich von einem geringen Chlorgehalt nicht befreien läßt und wahrscheinlich der Isoamyläther eines Äthylenglykols ist. Die Fraktionierung der in NaOH unl. u. mit Wasserdampf nicht übergegangenen Fl. ergab sechs Fraktionen: I. Kp_{20}. 108 bis 115°, II. Kp_5. 150—165°, III. Kp_5. 172—180° (50% der Gesamtfl.), IV. Kp_5. 178 bis 184°, V. Kp_5. 185—200°, VI. Kp_5. 205—225°. I.—V. sind chlorhaltig, VI. enthält N. I. siedet unter 765 mm Druck bei 182—184°, ist sonst aber identisch mit obiger Verb. $C_{10}H_{22}O_2$. Die Analysenzahlen für C und H aller Fraktionen stehen einander sehr nahe. Die vom Vf. als Ursache der Siedepunktsdifferenzen angesehenen chlorhaltigen Beimengungen ließen sich mittels NaOH oder metallischem Na jedoch nicht entfernen, es wurde sogar das Gegenteil erreicht. Zur weiteren Untersuchung diente III. Diese Fraktion wurde in NaOH-Lsg. so lange mit $KMnO_4$ oxydiert, bis der Ä. sich in der Fl. löste. Es wurde (75% des Ausgangsmaterials) eine *Säure* $C_{19}H_{34}O_4$, $(CH_3)_2C(OC_5H_{11})CH(OC_2H_5)CO_2H$, schwachgelber Sirup, auch im luftverdünnten Raum nicht unzers. sd., swl. in W., ll. in Alkalien und NH_3, neben Oxalsäure und einer nicht identifizierten Säure isoliert. Das krystallinische Ag-Salz, $(CH_3)_2C(OC_5H_{11})CH(OC_2H_5)CO_2Ag$, ist in zerstreutem Licht absolut beständig. — $(C_{19}H_{33}O_4)_2Ca$ ist ebenfalls krystallinisch; swl. in h. W.; zers. sich oberhalb 40° und verliert bei 105° ca. 62% an Gewicht.

Wird die Oxydation mit $KMnO_4$ fortgesetzt, so entstehen Isovaleriansäure, obige nicht identifizierte S. und ein ätherartiger Körper, Kp_{40}. 123—125°. — Bei der Behandlung des Rohprod. der Verb. $C_{15}H_{30}O_2$ mit NaOH gehen fast alle N-haltigen Verbb. in Lsg. Eine derselben wird durch $HgCl_2$ (auch Cu-Salze) ausgefällt und entspricht einer *Verbindung* $C_{10}H_{19}NO_2$, welcher Vf. vorläufig nebenstehende Struktur zuschreibt. Sie ist gegen SS. und Alkalien fast indifferent; kaum l. in W.; zerfällt mit HJ zu einer Base. — Vf. sieht sich veranlaßt, die im ersten Teile dieser Abhandlung für den Äther $C_{10}H_{20}O_2$ aufgestellte Konstitution $(CH_3)_2CH\cdot CH(OC_5H_{11})CO\cdot OC_5H_{11}$ als unrichtig aufzugeben; hauptsächlich, weil die Substanz durch Alkali nicht verseift wird. Eine zweite, in der jetzigen Abhandlung gegebene Struktur, $(CH_3)_2CH\cdot CH(OC_5H_{11})CH(OH)(OC_5H_{11})$, wird vom Vf. selbst als „wahrscheinlich nicht ganz richtig" bezeichnet



Reaktion von Isobutylnitrit und alkoh. HCl in Ggw. von Äthylalkohol. Das Rohprod. wurde mittels NaOH gereinigt und durch metallisches Na von Cl- u. N-Spuren befreit. Vier Fraktionen, die ein Intervall von Kp_{20}. 140° bis Kp_{18}. 178° umfassen, entsprechen der Formel $C_{10}H_{22}O_2$ (I.), die nächsten drei Fraktionen, zwischen Kp_{18}. 180° und Kp_{15}. 210°, der Formel $C_{12}H_{22}O_4$ (II.). Vf. schreibt den hier enthaltenen Hauptbestandteilen bis auf weiteres nebenstehende Konstitution zu.

I. $(CH_3)_2\cdot C(OC_4H_9)CH{<}^{OH}_{OC_2H_5}$ II. $O{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}C(OC_4H_9)CH{<}^{OH}_{OC_4H_9}$

Die große Differenz in den KpKp. wird der B. von Metameren zugeschrieben, welche infolge der Mitrk. des Mediums (Äthylalkohol) entstehen. Aus der zum Reinigen benutzten Alkalilauge läßt sich neben Oxalsäure eine sirupöse *Säure* iso-

lieren, deren Ca-Salz, bei 100° getrocknet, der Ca-Analyse (11,93 und 11,85%) nach ungefähr der Formel $[(CH_3)_2C(OC_4H_9)CO_2]_2Ca$ entspricht.

Reaktion von Aceton, Isoamylnitrit und HCl in äthylalkoh. Lsg. In Aceton u. Isoamylnitrit in molekularem Verhältnis wird unter Kühlung allmählich alkoh. HCl gefügt, bis keine Erwärmung mehr eintritt, und der Geruch nach Amylnitrit verschwindet. Das nach der Wasserdampfdest. hinterbleibende Öl wird mit NaOH bis zur neutralen Rk. behandelt. Bei der Fraktionierung unter vermindertem Druck, welche zum Schlufs von starker Zers. unter Abgabe eines N-haltigen Destillats begleitet wird, entsteht zu 75% der *Isoamyläther des Acetylcarbinols*, $C_8H_{16}O_2$, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_5H_{11}$, Kp_{25}. 140—142°. Für die Struktur spricht auch die B. eines *Phenylhydrazinderivats*, $C_{24}H_{28}N_6$, vom F. 147°, vom Vf. wie nebenstehend strukturiert:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C : CH\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ \quad\ \ | \\ \quad\ N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ \quad\ \ | \\ CH_3\cdot C : CH\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array}$$

In einer früheren Abhandlung, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **27**. 126, hat Vf. aus Aceton u. Äthylnitrit eine *Verbindung* $C_5H_{10}O_2$, Kp_{12}. 67°, erhalten, für welche er jetzt den Bau $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot OC_2H_5$ annimmt. Er hat seinerzeit dort zwei differente, aber die gleichen Analysenzahlen gebende Prodd. erhalten. Das zweite Prod. könnte die *Verbindung* $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ vorstellen. Das entsprechende Homologe, $C_5H_{11}O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot OC_5H_{11}$, in den anderen Fraktionen des Einwirkungsprod. von Aceton und Isoamylnitrit hat Vf. Grund, zu vermuten. Aus den alkal. Laugen, mit welchen die Prodd. letzterer Einw. behandelt werden, läfst sich durch $HgCl_2$ eine Verb. niederschlagen. Nach dem Behandeln mit H_2S und Extrahieren mit A. mufs noch zur Entfernung gebundener HCl mit Ag_2O behandelt werden. Es resultiert ein braunes, hygroskopisches, narkotisch riechendes Harz, die *Verbindung* $C_{11}H_{19}N_2O_4$. Das Hg-Salz ist $C_{11}H_{19}N_2O_4\cdot HgCl_2\cdot 2HgCl$. Vf. giebt der Verb. die Struktur von

$$\text{III.}\quad C_5H_{11}ON{<}(CH_2CO\cdot CH : N)_2{>}O \qquad \text{IV.}\quad \begin{array}{l} C_5H_{11}ON\cdot CH_2CO\cdot CH : N \\ \quad (HO)CH_2\cdot CO\cdot CH : N \end{array}$$

III. oder IV. Für IV. spricht nach Vf. das Verhalten zu HNO_2. Durch Mischen der Substanz mit $NaNO_2$ und H_2SO_4-Zusatz entsteht ein Körper, dessen Elementaranalyse einige Ähnlichkeit mit der Formel $C_{17}H_{22}N_8O_{10}$ hat und die *Verbindung* $C_5H_{10}(NO)ON{<}[CH_2\cdot CO\cdot CH : N\cdot N : HC\cdot OC(ON)CH_2]_2$ vorstellen soll.

Reaktion von Methylpropylketon, Isoamylnitrit und HCl in äthylalkoh. Lsg. Nach analogem Verf., wie bei der vorhergehenden Rk., werden hier schliefslich zwei Fraktionen erhalten. Der Anteil vom Kp_{15}. 165—170° ist eine *Verbindung* $C_{10}H_{19}NO_3$, $CH_2(HO)CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH : N\cdot OC_5H_{11}$. Da die vorstehend beschriebenen, nicht N-haltigen Verbb. eine OH-Gruppe enthalten, nimmt Vf. auch in diesem Falle die vorhergehende B. von Oxymethylpropylketon, $CH_3\cdot CO\cdot C_3H_6(OH)$, und folgende Entstehung dieser Verb. an:

$$C_5H_{11}ONO + CH_3\cdot CO\cdot C_3H_6(OH) = C_5H_{11}ON : CH\cdot CO\cdot C_3H_6(OH) + H_2O.$$

Vf. fafst die betrachteten Rkk. als Kondensationen unter H_2O-Austritt auf. Von den drei theoretisch möglichen Fällen:

$$\begin{array}{l} 1.\ R\cdot O\cdot NO + 2CH_2R_1 = RON{<}(CH_2R_1)_2 + H_2O, \\ 2.\ R\cdot O\cdot NO + CH_2R_1 = R\cdot O\cdot N : CH\cdot R_1 + H_2O, \\ 3.\ R\cdot O\cdot NO + CH_2R_1 = R\cdot O\cdot N(HO)\cdot CH_2R_1 \end{array}$$

(einer Übergangsstufe zu 2.), führen 1. und 2. zur B. substituierter Hydroxylamine; die B. von Isonitrosoketonen (CLAISEN u. MANASSE) kann als nach Schema 2. mit

nachherigem Austritt des Alkoholradikals gedacht werden. Im 3. Falle entstehen Derivate des Oxyhydrazins, d. h. also Derivate der untersalpetrigen Säure. Alle beschriebenen Verbb. haben keine Ähnlichkeit mit Hydroxylaminderivaten; sie haben mehr sauren Charakter (Löslichkeit in NaOH), und die Betrachtung derselben als Derivate der untersalpetrigen S. läfst sie besser unter einen Hut bringen. Die B. der Äther erklärt Vf. schliefslich durch das Schema:

$$\left.\begin{matrix} R\cdot O\cdot \\ R\cdot O\cdot \end{matrix}\right| \begin{matrix} (HO) \\ N \\ N \\ (HO) \end{matrix} \begin{matrix} CH_2\cdot CO\cdot R_1 \\ CH_2\cdot CO\cdot R_1 \end{matrix} \longrightarrow R\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot R_1 + \begin{matrix} H_2O \\ N_2O \end{matrix}$$

Die beschriebenen Rkk. geben eine Methode zur Darst. mehratomiger, einbasischer SS. oder deren Ester. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 390—419. 13/8. [April.] Warschau. Lab. des Ujasdow'schen Kriegshospitals.) Dauge.

I. **Bevad**, *Über die Reaktion von Salpetrigsäureestern und Nitroparaffinen mit Zinkalkylen.* Zuerst wurde die Rk. der Salpetrigsäureester mit den Zinkalkylen, als der einfachere Fall, der Unters. unterworfen. In einer Einleitung werden die hierher gehörigen Arbeiten von Frankland (Liebig's Ann. **99**. 342) und von Chapman u. Smith (Journ. Chem. Soc. **21**. 174) besprochen. Hierauf geht der Verfasser auf die eigenen Untersuchungen ein. Studiert wurden die Rkk. des Zinkäthyls mit dem Isopropyl- und Isoamylnitrit und des Zinkpropyls mit dem Propylnitrit. — In einen geräumigen, mit CO_2 gefüllten Kolben wird eine genau gewogene Menge des Zinkalkyls (2 Mol.) gegossen, mit absolutem Ä. verd. und zu der mit Eis gekühlten Lsg. tropfenweise und unter beständigem Schütteln eine 50%ig. ätherische Lsg. des Salpetrigsäureesters (1 Mol.) in genau abgemessener Menge gefügt. Das Reaktionsprod. wird nach geraumer Zeit, etwa vier Monaten, in W. gegossen, wobei ein brennbares Gas entweicht. Alsdann destilliert man im Wasserdampfstrome, fügt zum Destillat HCl, konz. dasselbe und untersucht die beiden gebildeten Schichten. — In allen Fällen entstehen bei der Zerlegung der Reaktionsprodd. mit W. aufser einem Grenzkohlenwasserstoff, der dem Radikal des Zinkalkyls entspricht, und $Zn(OH)_2$, gesättigte Alkohole zweifachen Charakters: einmal ein A., dessen Salpetrigsäureester zur Rk. verwandt wurde u. dann ein A., der dem Radikal des Zinkalkyls entspricht. Ferner bilden sich β-disubstituierte Hydroxylamine, in denen die Wasserstoffatome der Base durch Radikale des Zinkalkyls ersetzt sind. Die Rk. vollzieht sich mit grofser Wahrscheinlichkeit nach der Gleichung:

$$R\cdot O\cdot NO + 2Zn(Alk)_2 = R\cdot O\cdot N\begin{matrix} OZnAlk \\ (Alk)_2(ZnAlk) \end{matrix}$$

Bei der Zers. mit W. entstehen folgende Prodd.:

$$R\cdot O\cdot N\begin{matrix} OZnAlk \\ (Alk)_2(ZnAlk) \end{matrix} + 4H_2O = R\cdot O\cdot N\begin{matrix} (OH)H \\ (Alk)_2 \end{matrix} + 2Zn(OH)_2 + 2Alk\cdot H;$$

die erste dieser Verbb. zersetzt sich weiter in den A. ROH und das β-dialkylsubstituierte Hydroxylamin $(Alk)_2NOH$. Die B. der den Radikalen der Zinkalkyle entsprechenden AA. erklärt sich durch Einw. des Luftsauerstoffs oder des O vom Salpetrigsäureester auf die Zinkalkyle, wobei als Zwischenprod. die Verb. Zn(O·OAlk)Alk anzunehmen wäre.

101 g $Zn(C_2H_5)_2$ in 120 g absolutem A. gelöst und mit 30 g Salpetrigsäureisopropylester in beschriebener Weise zusammengebracht, geben *Äthylalkohol* und *Isopropylalkohol*, die mittels der Jodide nachgewiesen werden, ferner *β-Diäthylhydroxylamin*, $(C_2H_5)_2NOH$, vom Kp. 132—132,5°; Kp_{10}. 40,5—41°; D_0^0. 0,8853; D_0^{20}. 0,867. Die Molekulargewichtsbestimmung nach RAOULT-BECKMANN giebt nur in sehr verd. Lagg. befriedigende Werte. Das HCl-Salz, $C_4H_{11}NO \cdot HCl$, hat einen F. 72—73°. — Für das oxalsaure Salz, $(C_4H_{11}NO)_2C_2H_2O_4$, ist F. 134—138°. — Beim Reduzieren der Base mit Zn und HCl erhält man *Diäthylamin*. Dasselbe wurde durch seine physikalischen Daten u. seine Salze, weiter durch die Einw. von Benzolsulfochlorid identifiziert. Die Verb. läfst sich durch Eisenoxyd-, Quecksilberoxyd-, Silbersalze etc. leicht oxydieren. Bei Verwendung von Kupferoxydsalzen als Oxydationsmittel erhält man *Acetaldehyd*, *Ammoniak*, *Äthylamin* und *Diäthylamin*. Die Oxydation vollzieht sich hier auch auf Kosten des Sauerstoffs der Hydroxylaminbase, so dafs nebenher unter Abgabe von Sauerstoff Aminbasen und Ammoniak entstehen können.

Isoamylnitrit und Zinkäthyl. Zu einer Lag. von 276 g Zinkäthyl in der gleichen Menge Ä. wurde ein Gemisch von 120 g Isoamylnitrit und 120 g Ä. unter Abkühlung gefügt. Die weitere Bearbeitung ist die gleiche wie oben. Es entstehen nach der Einw. von W. auf das Reaktionsprod. aufser Zinkhydrat und einem Gas (Äthan) *Isoamyl-* und *Äthylalkohol* und *β-Diäthylhydroxylamin*; das letztere ist seinen Eigenschaften nach vollkommen identisch mit der Base, welche bei der Einw. von Zinkäthyl auf Isopropylnitrit entsteht. Das HBr-Salz, $C_4H_{11}NO \cdot HBr$, bildet hygroskopische Krystalle vom F. 55—56,5°. — Das HJ-Salz, $C_4H_{11}NO \cdot HJ$, krystallisiert in Prismen vom F. 165—167°. Die Base reagiert mit Na lebhaft unter Gasentw. — Aufser den genannten Prodd., welche bei obiger Rk. entstehen, bilden sich noch *Isoamyläthyläther* u. *β-Äthylhydroxylamin* (?); beide konnten in reinem Zustande nicht gewonnen werden.

Propylnitrit u. Zinkpropyl. Zu einer Lag. von 193 g Zinkpropyl in 180 g Ä. wurde tropfenweise eine Lag. von 51 g Propylnitrit in der gleichen Menge Ä. gegeben. Nach der Zers. mit Eiswasser erhält man $Zn(OH)_2$, *ein Gas (Propan)*, *Propylalkohol* und *β-Dipropylhydroxylamin*, $(C_3H_7)_2NOH$; farblose Tafeln vom F. 28,5 bis 29,5°; Kp_{748}. 157—159°, Kp_{17-20}. 69—70°; in W. wl., in allen anderen Lösungsmitteln ll.; die Verb. hat einen charakteristischen Geruch und ätzenden Geschmack. Ausbeute 64% der Theorie. Das HCl-Salz, $C_6H_{15}NO \cdot HCl$, wurde als hygroskopisches, krystallinisches Pulver vom F. 87—88° erhalten. — Das HBr-Salz, $C_6H_{15}NO \cdot HBr$, bildet ein farbloses, krystallinisches Pulver vom F. 74—75°. — Das HJ-Salz entsteht in Form von farblosen Nadeln und Täfelchen. Bei der Reduktion mit Zinkstaub u. H_2SO_4 erhält man aus der Base *Dipropglamin*, bei der Oxydation mit $CuSO_4$ resultieren *Propylaldehyd*, *Ammoniak*, *Propylamin* u. *Dipropylamin*. — Vf. vermutet, dafs bei der Einw. von Zinkpropyl auf Propylnitrit aufser den genannten Verbb. noch *β-Propylhydroxylamin* und *Propyläther* entstehen. (Fortsetzung folgt.) (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 420—54. 13/8. [24/4.] Warschau. Univ.-Lab.) LUTZ.

N. Kishner, *Einwirkung von Silberoxyd auf Bromamine mit tertiär gelagerter Amidogruppe.* 1. Mitteilung. Während Ag_2O auf Bromamine mit primär u. sekundär angelagerter Amidogruppe unter Bildung von Hydrazonen und Azinen (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 872; C. **1900**. I. 653) reagiert, bildet sich aus Amidodiisoamyldibromid, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot (CH_2)_4C(CH_3)_2(NBr_2)$, und Ag_2O ein KW-stoff. Das Amin, nach M. KONOWALOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1886) dargestellt, wurde in Ggw. von KOH unter Eiskühlung mit einem Br-Überschufs behandelt. Das schwere, dunkelrote Öl (7 g) wurde in Ä. gelöst, die Lag. mit W. gewaschen u. mit Ag_2O (aus 18 g $AgNO_3$) unter Eiskühlung behandelt. Schliefslich wird der Ä. bei 60° verdunstet, das AgBr abfiltiert, das Prod. mit HCl behandelt, und der Wasser-

dampfdestillation unterworfen. Das Destillat, getrocknet u. über Na destilliert, stellt einen *ungesättigten KW-stoff* von Kp_{650}. 159—162, D_0^{20}. 0,7475 vor, riecht nach Menthen, addiert energisch Br und scheint identisch mit dem Decylen, $(CH_3)_2CH \cdot (CH_2)_3 \cdot CH : C(CH_3)_2$, von LACHOWITSCH (LIEBIG's Ann. **220**. 177) zu sein. Im wss. Rückstand wurde Silberacetat nachgewiesen. Analog wurde das tertiäre Amin unbekannter Konstitution von W. MARKOWNIKOW (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 163; C. **98**. II. 578) behandelt. Die Rk. verläuft stürmisch und bei der Wasserdampfdestillation entsteht nur eine geringe Menge eines Öles, welches leichter als W. ist; bald geht ein Br-haltiges Prod. über, welches bei 160—170° siedet und oberhalb HBr abspaltet. Es scheint demnach, dafs sich auch im ersten Falle ein Bromid bildet, welches unter Einw. des Ag_2O HBr abspaltet und den ungesättigten KW-stoff bildet. Die Arbeit wird fortgesetzt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 381—85. 13/8. [13/5.] Moskau. Univ.) DAUGE.

P. Melikow, *Haloidooxysäuren*. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 368—75. 13/8. [17/5.] Odessa. — C. **1900**. II. 425.) DAUGE.

Ludwig Ramberg, *Über die Einwirkung von Brom auf Phenylsulfonessigsäure und α-Phenylsulfonpropionsäure in wässeriger Lösung, ein Beitrag zur chemischen Kinetik*. I. Brom und Phenylsulfonessigsäure. Der Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, zu entscheiden, ob der Vorgang der B. von Dibrommethylphenylsulfon neben HBr und CO_2 nach einem einfachen Schema:

$$C_6H_5SO_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + 2Br_2 = CO_2 + 2HBr + C_6H_5SO_2CHBr_2$$

oder nach mehreren stufenweisen Rkk.:

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + Br_2 = HBr + C_6H_5SO_2CHBr \cdot COOH,$$
$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CHBr \cdot COOH + Br_2 = HBr + C_6H_5SO_2CBr_2 \cdot COOH,$$
$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CBr_2 \cdot COOH = CO_2 + CHBr_2 \cdot SO_2C_6H_5$$

erfolgt. Aus den bei 20° angestellten Verss. können mit den von der chemischen Dynamik gebotenen Hilfsmitteln die folgenden Ergebnisse abgeleitet werden: Die Reaktion verläuft nicht nach einem einfachen Schema erster, zweiter oder dritter Ordnung. Speziell unter Befolgung des von OSTWALD angegebenen u. von KNOBLAUCH (Z. physik. Ch. **26**. 96) zuerst beschrittenen Weges läfst sich zeigen, dafs der Vorgang sich in mehreren Phasen abspielt, und dafs die Geschwindigkeiten der Bildung von Mono-, resp. Dibromphenylsulfonessigsäure im Verhältnis 1,6 : 1 stehen. Bei gröfseren Konzentrationen und Überschufs von Brom gegenüber der Säure ist die Reaktionsgeschwindigkeit angenähert proportional dem Prod. der Konzentration der reagierenden Säure und der Quadratwurzel der Bromkonzentration. Bei sehr kleinen Konzentrationen des Broms ist die Geschwindigkeit des Vorganges den Konzentrationen der beteiligten Stoffe proportional, also zweiter Ordnung. Zur Deutung dieser Verhältnisse und besonders auch der Beobachtung, dafs der Vorgang in verdünnten Lösungen verhältnismäfsig schneller erfolgt als in konzentrierteren, entwickelt der Vf. die Ansicht, dafs die Brommoleküle in Atome zerfallen seien, die mit der Säure in direkte Wechselwirkung treten. Obwohl Andeutungen für die Berechtigung dieser Annahme vorliegen, dürfte es schwer sein, einen Stützpunkt durch Molekulargewichtsbestimmung zu erbringen.

Die Einwirkung von Jod hat sich nicht nach diesen Gesichtspunkten durchführen lassen, da die Umsetzung erheblich langsamer erfolgt. Beim Erhitzen von Phenylsulfonessigsäure mit Jod auf dem Wasserbade schieden sich schwach gelbe, glänzende Krystalle von *Dijodmethylphenylsulfon*, F. 96—97°, aus, und aus der

Mutterlauge farblose Krystalle, welche wahrscheinlich *Monojodmethylphenylsulfon*, F. 59—60°, waren.

II. Brom und α-Phenylsulfonpropionsäure. Dieser Fall wurde dem ersten angeschlossen, weil die Verhältnisse durchsichtiger liegen und besonders auch nicht durch das Auftreten eines Niederschlags kompliziert werden. Die unter der Annahme, daſs die Geschwindigkeit der Konzentration der Säure und der Quadratwurzel der Konzentration der Broms proportional sei, abgeleitete Beziehung findet sich bei gröſseren Bromkonzentrationen bestätigt. Bei gröſserer Verdünnung und verhältnismäſsigem Überschuſs an Säure ergaben sich gleiche Verhältnisse, wie bei der Phenylsulfonessigsäure. (Z. physik. Ch. **34**. 561—92. 7/9. [Juli.] Lund.) Böttger.

Seyewetz, *Über die Zusammensetzung der Verbindungen, welche aus Fuchsin und sulfonierten Azofarbstoffen erhalten werden.* Vf. hat bestimmt, wieviel Fuchsin von gewissen basischen Farbstoffen, welche durch Substitution von Säuregruppen sauer gemacht worden sind, addiert wird. Naphtylaminbraun, Ponceau u. festes Rot D binden, wenn nur das zur Neutralisation der Sulfogruppen nötige Alkali zugesetzt wird, ebenso viele Fuchsinmoleküle, als sie Sulfongruppen enthalten, d. h. also Naphtylaminbraun ein, Ponceau zwei und festes Rot D drei Moleküle. Setzt man aber das zur Sättigung der vorhandenen OH-Gruppen noch nötige Alkali hinzu, so erhält man mit Naphtylaminbraun noch eine zweite Verb., welche 1 Mol. Naphtylaminbraun auf 2 Mol. Fuchsin enthält. — Tropäolin, Chrysoin, Orange I und II bilden, wenn nur die SO_3H-Gruppen neutralisiert sind, Verbb. mit äquimolekularen Mengen Fuchsin. Neutralisiert man auch die OH-Gruppen, so erhält man mit denjenigen Farbstoffen, bei denen die OH-Gruppen in einem anderen Ring sich befinden, als die SO_3H-Gruppen, neue Verbb., welche aus 1 Mol. Farbstoff und 2 Mol. Fuchsin bestehen. Das Chrysoin fixiert, obwohl es zwei OH-Gruppen enthält, nicht mehr als zwei Mol. Fuchsin.

Krystallinisches Ponceau, Chromotrop 2R, Chrombraun RR, festes Gelb A, Sonnengelb, Croceïn M, Congorot, Diaminschwarz BO, welche alle zwei Sulfongruppen enthalten, verbinden sich mit 2 Mol. Fuchsin. Chrombraun fixiert in Ggw. von überschüssigem Alkali 3 Mol. Fuchsin. Es ist aber der einzige Farbstoff, welcher OH-Gruppen in einem anderen Ring aufweist, als in demjenigen, in welchem sich die Sulfongruppen befinden. — Naphtylaminbraun, Diaminschwarz BO, Ponceau 5R, Diaminblau fixieren, wenn sie genau die zur Neutralisation der Sulfongruppen nötige Menge Alkali enthalten, ebenso viel Fuchsin, als sie SO_3H-Gruppen aufweisen. Benzooranye R fixiert dagegen ein Mol. Fuchsin mehr, wahrscheinlich wegen der Ggw. der COOH-Gruppen. — Naphtylaminbraun und Benzoorange R geben aufserdem eine zweite Verb. bei Ggw. von überschüssigem Alkali. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 472—74. [27/8.*].) Hesse.

C. Manuelli, *Über das Lapachonon.* II. Mitteilung. (Vergl. Crosa und Vf., Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **4**. II. 250; C. **96**. I. 374). Bei der Einw. von H_2SO_4, HCl, HBr und HJ auf Lapachonon, $C_{16}H_{16}O_2$, entsteht in der Wärme ein Polymerisationsprod. der Zus. $(C_{16}H_{16}O_2)_2$, F. 257°, in der Kälte neben diesem Prod. noch ein Isomeres desselben, F. 164°, das nie allein auftritt. In geringen Mengen erhält man noch bei der Einw. von Mineralsäuren auf Lapachonon eine nicht näher untersuchte, sll., blaugefärbte Substanz.

I. Einw. von H_2SO_4 auf die essigsaure Lsg. des Lapachonons. Eine konz. Lsg. von 10 g Lapachonon in Eg. wurde etwa eine Stunde mit wenigen Tropfen 66-grädiger H_2SO_4 im Wasserbade erhitzt. Langsamer verläuft auch die Rk. in der Kälte. Aus Aceton oder durch Fällen der Lsg. des Reaktionsprod. in Bzl. mittels Lg. erhält man weiſse Krystalle der Zus. $(C_{16}H_{16}O_2)_2$, F. 257°, l. in Aceton, wl. in

den organischen Solvenzien. Ihr Molekulargewicht wurde kryoskopisch u. ebullioskopisch zu 350—451, bezw. 444—497, Theorie 480, bestimmt. Es gelang aber nicht, das Polymerisationsprod. in 2 Mol. Lapachonon zu spalten. Auch bei der Einw. von verd. H_2SO_4, von konz. HBr, von Acetylchlorid auf festes Lapachonon, sowie von HCl auf die sd. Eg.-Lsg. desselben entsteht immer dieses Polymerisationsprodukt, F. 257°. Dasselbe bildet sich auch bei Einw. von HJ auf Lapachonon bei Temperaturen unter 180°. Dagegen erhält man beim Erhitzen von 2 g Lapachonon, 1 g rotem Phosphor u. 10 ccm HJ, D. 1,7, im Einschmelzrohr auf 200—220° einen festen *Kohlenwasserstoff*, F. 128°, und behält sich Vf. noch nähere Mitteilungen über das Verhalten von HJ gegen Lapachonon unter verschiedenen Bedingungen vor.

II. Einw. von Phosphortrichlorid auf Lapachonon. Beim Erwärmen einer Lsg. von 5 g Lapachonon in etwas überschüssigem Phosphortrichlorid entsteht neben *Dichlorlapachonon*, F. 108° (l. c.), sll. in A., zwei isomere Polymere des Lapachonons der Zus. $(C_{15}H_{16}O_2)_2$, die, wl. in A., sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Essigsäure leicht trennen lassen. Das darin löslichere Prod. gab nach dem Umkrystallisieren aus Gemischen von Essigester und A. oder von Ä. und A. kleine Krystalle, F. 163—164°, ll. in Ä., Bzl., Essigsäure, in Aceton weniger, in A. mehr l. als sein Isomeres, F. 257°, das gleichzeitig entsteht. Molekulargewichtsbestimmungen ergaben für den Körper, F. 163—164°, die Werte 408—500 (kryoskopisch) und 402 bis 413 (ebullioskopisch). Beide Körper, F. 257° und F. 163—164°, entstehen ferner, wenn man auf Lsgg. des Lapachonons in Eg., Chlf. oder A. bei niederer Temperatur (0 bis —10°) gasförmige HCl einwirken läßt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. II. 102—7. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Marston Taylor Bogert u. **August Henry Gotthelf**, *Die direkte Synthese von Ketodihydrochinazolinen aus Orthoaminosäuren.* Alle angewandten Reaktionen zur Darst. von Ketohydrochinazolon können nicht entscheiden, ob ein *Pheno-2-methylhexodiazen(2)-on(4)* vorliegt oder ein *Pheno-2-methylhexodiazen(1)-on(4)*, wenn man die Nummerierung von PAAL und BUSCH zu grunde legt. Die folgenden Experimente zeigen aber wenigstens, daß bei Abwesenheit von Essigsäureanhydrid Acetonitril mit Anthranilsäure ein in der Säureamidgruppe acetyliertes Anthranilsäureamid bildet, das durch Wasserabspaltung dann in einen der beiden Körper übergeht, während bei Anwesenheit von Essigsäureanhydrid, erst Acetylanthranilsäure gebildet wird, die durch Acetonitril in das Acetylanthranilnitril übergeführt wird, welches mit Essigsäure in der Nitrilgruppe unter Bildung eines Acetylsäureamides reagiert, welche dann unter Essigsäureabspaltung ebenfalls einen der beiden obengenannten Körper giebt.

Anthranilsäure mit Acetonitril im Rohr auf 210° 6 Stunden erhitzt, das Produkt mit Ä. extrahiert, der Ä. abgedampft und der Rückstand mit Wasserdampf vom Anilin befreit, giebt einen Körper, welcher mit dem von WEDDIGE, BICHLER und NIEMENTOWSKI identisch ist. Es wurde durch die physikalischen Konstanten und die Darst. des Chlorides, des Chlorplatinates, des Nitrates, des Chlromates und des Methylesters identifiziert. — Acetylanthranilsäure (5 g) mit Acetonitril (7 g) im Rohr $4^1/_2$ Stunden auf 220° erhitzt, die gebildeten Krystalle mit Sodalsg. von S. befreit, aus Alkohol umkrystallisiert, giebt denselben Körper. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 522—35. August. [15/6.] Columbia. University Organic Laboratory. HAVEMEYER Hall.) RUFF.

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. de Rey-Pailhade, *Chemische Gärung mit Hefe in einem antiseptischen Medium.* Im Anschluſs an frühere Verss. teilt Vf. einige neue Beobachtungen mit, die durch die Entdeckung BUCHNER's von der zellenfreien Gärung ihre Erklärung finden. Gepreſste u. einige Tage konservierte Hefe entwickelt nach der Behandlung mit Fluornatrium während drei Tagen kein Gas, selbst wenn man dann Rohrzucker hinzufügt. Wenn man die antiseptische breiige M. des dritten Tages mit Schwefel verreibt, so sieht man fast augenblicklich die Entw. von Kohlensäure aufhören. Der Schwefel giebt mit der Hefe Schwefelwasserstoff infolge Verb. mit dem Philothion oder der Hydrogenase des Vf.'s. Vf. schlieſst daraus, daſs möglicherweise das Philothion und das den Zucker zers. Ferment in sehr nahen Beziehungen zu einander stehen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 666—68. 5/8.) ROTH.

P. Lindner und **B. Schellhorn**, *Versuche über die Wirkung von Mikrosol auf Gärungsorganismen.* Mikrosol ist eine blaugrüne, pastenartige M., welche von der Firma ROSENZWEIG & BAUMANN, Kassel, hergestellt wird. Zu den Verss. wurde das frisch von der betreffenden Firma bezogene Material verwendet. Die Vff. prüften das Mittel in seiner Wirkung auf Hefen, Schimmelpilze, Essig- u. Fäulnisbakterien, sowie auf Drosophila funebris (Essigfliege) u. Anguillula aceti (Essigaal). Von den Hefen erwiesen sich gegen das Mikrosol am widerstandsfähigsten die rote Hefe, sowie eine Torulahefe und Hefe Pombe, Arten, denen allerdings in der Praxis keine Bedeutung zukommt. — Um die Wirkung eines einmaligen oder zweimaligen Anstrichs mit den 2%igen Lsgg. des Mikrosols nachzuahmen, lieſs man die Hefen damit eintrocknen, in der Weise, daſs die mit Hefe getränkten Filterstückchen auf einem hohlen Objektträger mit 2 Tropfen der Lsg. befeuchtet und im Exsikkator eingetrocknet wurden. Dabei wirkte das Mikrosol bei einmaliger Trocknung schon energisch auf Hefe ein, indem von den verwendeten elf Hefen nur noch vier überlebend blieben; nach zweimaligem Anstrich ist nur noch die Negerhefe S. Pombe lebend geblieben, und auch diese nur in wenigen Zellindividuen. Auch hier erwies sich also die Negerhefe wieder besonders widerstandsfähig. Kontrollverss. mit Kalkwasser ergaben, daſs dasselbe bei dreitägiger Einw. Hefen nicht abzutöten vermochte, sondern nur eine Schwächung derselben herbeiführte.

Das Ergebnis der Verss. mit Schimmelpilzen, Penicilium glaucum, Mucor stolonifer und Cladosporium war insofern wichtig, als es die Wirksamkeit des Mikrosols gegen den in Gärungsbetrieben wohl am meisten anzutreffenden Pilz, das Cladosporium, darlegte. Gegen Bakterien war das Mikrosol von sehr energischer Wirkung, namentlich den Essigsäurebakterien gegenüber. Auch in Gemischen mit Hefen wurden die Bakterien schnell abgetötet. Die Essigfliege und Essigaale erlagen nach 6 Stdn. der Einw. einer 2%igen Mikrosollsg.

Das Endergebnis aller ihrer Verss. fassen Vff. in den Satz zusammen, daſs bei der energischen Wirkung des Mikrosols auf Gärungsorganismen, insbesondere gegen Bakterien und Hefen und einige der häufigsten Schimmelpilze, ein Vers. mit dem Mikrosolanstrich den Praktikern durchaus empfohlen werden kann. Das Mikrosol wirkt auch auf das Auge ganz angenehm durch den schwach bläulichen Farbenton. Es ist übrigens schon vielfach im In- und Auslande von Praktikern angewandt worden u. mit durchaus gutem Erfolg, wie aus den Urteilen zuverlässiger Gewährsmänner hervorgeht. (Wchschr. Brauerei **17**. 505—6. 17/8. Berlin. Bot. Lab. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei.) PROSKAUER.

W. Kuntze, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Bedingungen der Farbstoffbildung des Bacillus prodigiosus.* Vf. hat zur Entscheidung der Frage über die Bedingungen

der Farbstoffbildung des Prodigiosus diesen auf eiweifsfreien Nährböden, unter allen möglichen Variationen der Zus. der letzteren, gezüchtet und kam dabei zu dem Resultat, dafs der genannte Bacillus ohne Ggw. von N (NH_3 und eine beschränkte Reihe von Amiden), geeigneten KW-stoffverbb. (Kohlehydraten, Glycerin, Ölen, Fetten, organischen SS.) und Phosphor (in Form von Dinatrium- oder Dikaliumphosphat) nicht, und nur auf feuchter Unterlage, gedeihen kann. Unter normalen Temperatur- und Ernährungsbedingungen ist, aufser den genannten, zu seinem Wachstum erforderlichen Stoffen, lediglich das Vorhandensein von Mg und Schwefel im Nährsubstrat die Bedingung zur B. des Farbstoffes. Diese Thatsache ist um so interessanter, als es schon bei einer ganzen Reihe anderer farbstoffbildender Bakterien ermittelt ist, dafs das $MgSO_4$ für die Produktion des Pigments von fundamentaler Bedeutung ist. (Z. Hyg. **34**. 169—84. Leipzig. Chirurg.-polykl. Institut der Univ.) PROSKAUER.

Dunbar und **W. Dreyer**, *Untersuchungen über das Verhalten der Milchbakterien im Milchthermophor.* Im Milchthermophor ist es möglich, eine Milch bei einem die menschliche Körpertemperatur übersteigenden Wärmegrade mehrere Stunden aufzubewahren. Die von Vff. gemessenen Temperaturen von im Thermophor aufbewahrten Milchproben betrugen nach 4 Stdn. 57°, nach 12 Stdn. 29—39°. Es erfolgte nicht allein keine Vermehrung des Bakteriengehaltes der Rohmilch im Thermophor innerhalb 10 Stdn., sondern es war sogar innerhalb 3—4 Stdn. der gröfste Teil der in der Milch vorhandenen Bakterien im Thermophor zu Grunde gegangen, und nur die Dauerformen schienen imstande zu sein, einer so langen Einw. des Thermophors zu widerstehen. In der nur pasteurisierten und darauf im Eisschrank aufbewahrten Milch erfolgte ein nennenswerter Anstieg der Keimzahl innerhalb 8—10 Stdn. in der Regel nicht. Bei 37° ist nach 8 Stdn. schon eine recht erhebliche Vermehrung der Sporenbildner nachweisbar, welche das Pasteurisieren überstanden hatten. In der im Thermophor aufbewahrten Milch fanden sich dagegen nach Ablauf von 8 Stdn. durchweg noch weniger lebensfähige Bakterien, als in der eben pasteurisierten Milch. Die hierorts in der Marktmilch vorkommenden gewöhnlichen, sporenbildenden, anaëroben Bakterien scheinen sich ebenso zu verhalten, wie die sporenbildenden aëroben Bakterienarten.

Vff. fassen ihre Resultate nochmals dahin zusammen, dafs bei bis zu zehnstündigem Verweilen der Milch in dem kurz vorher erhitzten Thermophor eine Erhöhung der Keimzahl der Milch nicht stattfindet. Es zeigt sich vielmehr bei ungekochter, bezw. pasteurisierter Milch infolge der Thermophoreinw. eine entschiedene Abnahme der Bakterienzahl, und zwar gelegentlich bis zu dem Grade, dafs in den angesetzten Kulturen lebensfähige Keime überhaupt nicht mehr gefunden werden. Eine Zers. und nachteilige Veränderung der Milch im Thermophor ist deshalb innerhalb des genannten Zeitraums nicht zu befürchten. Der Milchthermophor kann infolgedessen unbedingt für die Warmhaltung der für die Ernährung von Säuglingen bestimmten Milch empfohlen werden, vorausgesetzt, dafs die Milchproben nicht länger als 10 Stdn. nach dem Erhitzen des Thermophors in letzterem belassen werden. (Dtsch. med. Wchschr. **26**. 413—16. Hamburg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Günther und **Thierfelder**, *Weitere Untersuchungen zur Frage der spontanen Milchgerinnung.* (Vorläufige Mitteilung.) Die mit den früheren Unterss. der Vff. Arch. Hyg. **25**. 164; C. **96**. I. 268; Hygien. Rdsch. **4**. 1105; C. **95**. I. 295) nicht übereinstimmenden Resultate, welche KOZAI (Z. Hyg. **31**. 337; C. **99**. II. 218) erhalten hatte, veranlafsten dieselben, das in Rede stehende Gebiet nochmals der Unters. zu unterwerfen und namentlich die Frage zu studieren, ob in der That die Temperatur, bei der die Gerinnung der Milch erfolgt, unter allen Umständen entscheidend für die Natur der gebildeten Milchsäure sei. Die bei diesen neuen Studien

erhaltenen Resultate führten zu dem Schlusse, daſs die Natur der bei der spontanen Milchgerinnung gebildeten Milchsäure je nach Zeit und Ort wechselt, ohne daſs man über die Gründe dieser Erscheinung heute schon eine befriedigende Erklärung abzugeben vermöchte. Die Temperatur, bei welcher die Gerinnung erfolgt, hat in den von Vff. geprüften Grenzen (18—37°) auf die Art der gebildeten Milchsäure einen konstanten Einfluſs jedenfalls nicht. Die bakteriologischen Unterss. sind noch nicht völlig abgeschlossen. Bisher gelang es Vff. nicht, eine kräftig säurebildende Bakterienart, die Linksmilchsäure produzierte, zu ermitteln. Die wesentlichste der als Ursache der spontanen Milchgerinnung in Frage kommenden Bakterienarten ist der von Vff. früher beschriebene, Rechtsmilchsäure produzierende Bacillus. (Hygien. Rdsch. **10**. 769—71. Berlin.) PROSKAUER.

Alfred Wolff, *Zur Reduktionsfähigkeit der Bakterien.* Bei den bisherigen Unterss. über die Reduktionsfähigkeit der Bakterien ist der Einfluſs der angewandten Nährböden gar nicht oder höchstens nur wenig berücksichtigt worden. Man muſs neben den geimpften Nährböden zur Kontrolle auch ungeimpfte auf ihre Reduktionsfähigkeit prüfen. Ungeeignet ist für diesen Zweck ein Farbstoff, der von allen Nährböden reduziert wird, wie das vielseitig hierzu verwendete indigosulfosaure Natrium, das ferner nur noch den Nachteil besitzt, durch Oxydation entfärbt zu werden. Es muſs dann noch verhütet werden, daſs das Reduktionsprod. durch den hinzutretenden Luftsauerstoff wieder oxydiert wird. Vf. erreichte dies durch Überschichten des Nährbodens mit Agar oder Gelatine u. Paraffin. Diese Versuchsanordnung ist bei Prüfung des Reduktionsvermögens der Anaëroben besonders wertvoll. Allerdings erfährt man dadurch nur die Fähigkeit der Bakterien, bei Luftabschluſs reduzierend zu wirken; diese Reduktionskraft läuft nicht dem O-Bedürfnis parallel.

Sehr reduktionskräftig erwiesen sich die Anaëroben, reduktionskräftig Coli- und Typhusbacillen; schwach reduzierten Milzbrand- u. Cholerabacillen; Tuberkelbacillen reduzierten nicht. Bakterien, die sich sonst in ihrer Reduktionsfähigkeit nahestehen, zeigen zu einzelnen Farbstoffen eine „Reduktionsaffinität", d. h. von zwei sonst im Reduktionsvermögen sich gleichenden Bakterien vermag das eine einen bestimmten Farbstoff zu reduzieren, das andere nicht. Das gilt z. B. für Coli- u. Typhusbacillen. Letztere zeigen, obwohl sie weniger reduktionskräftig sind, als Bact. coli, dem Orceïn gegenüber deutlich gröſseres Reduktionsvermögen, als erstere. Nach ROTHBERGER wandelt Bact. coli Neutralrot erst in eine fluoreszierende Modifikation um und entfärbt es dann, während Bac. typhi den Farbstoff nicht verändert. Bei Luftabschluſs zeigten nach Vf. Colibakterien in den mit Farbstoffen beschickten Nährböden stets Gasentw., Typhusbacillen niemals. Die Versa. beweisen, daſs die PASTEUR'sche Anschauung richtig ist, wonach die Anaëroben O gebrauchen, den sie dazu geeigneten, im Nährboden vorhandenen, O-abgebenden Stoffen entziehen. Nur freier O ist ihnen schädlich. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **27**. 849—52. Tübingen. Pathol. Inst. von Prof. BAUMGARTEN.) PROSKAUER.

V. Omeliansky, *Über die Kultivierung der Nitrifikationsbakterien aus dem Boden.* (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1900**. 695—99. — C. **1900**. I. 918.) MACH.

S. Winogradsky und **V. Omeliansky**, *Über den Einfluſs der organischen Substanzen auf die Arbeit der nitrifizierenden Mikroben.* (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1900**. 699—707. — C. **1900**. I. 918.) MACH.

V. Omeliansky, *Über die Nitrifikation des organischen Stickstoffs.* (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1900**. 711—13. — C. **99**. I. 918.) MACH.

Mazé, *Die Knöllchenbakterien der Leguminosen.* Vf. stellte fest, daſs beim Versetzen von Leguminosenbakterien auf eine andere Pflanze derselben Familie zur Ent-

faltung der N-sammelnden Thätigkeit bestimmte Bedingungen erfüllt sein müssen. Auf Nährböden, die aus Bohnenabkochungen hergestellt waren, wuchsen alle von Kalkpflanzen herrührenden Bakterien, während die der Lupine, des Ginsters u. des Stechginsters hierin nur schlecht gediehen, sich dagegen leicht sauren Medien anpafsten. Die Kalkpflanzenbakterien passen sich andererseits sauren Nährböden nur nach schonender Übergangsperiode an. Es gelang, an Lupinen durch Einimpfen von Bakterien des Ginsters und Stechginsters Knöllchenbildung zu erzielen, wonach Bakterien von sauren Böden bei allen übrigen Leguminosen, die auf sauren Böden wachsen, und umgekehrt Bakterien von Kalkböden bei allen übrigen Kalkpflanzen Knöllchenbildung veranlassen müfsten. Durch allmähliches Gewöhnen von Kalkmikroorganismen an immer stärker saure Nährböden konnten bei Lupinen Knöllchen hervorgerufen werden; das umgekehrte Experiment dürfte nach Vf. zweifellos auch gelingen. Bei wirklichem Mangel an den nötigen Bakterien dürften die bisweilen bei Nitraginimpfung aufgetretenen Mifserfolge auf die den Reinkulturen nicht zusagende Bodenbeschaffenheit zurückzuführen sein. Vf. hält die Anwendung von passend ausgewählter Erde für empfehlenswerter wie die von Nitragin. (Ann. agronomiques **1899**. 557; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **29**. 549—51. 28/8. Ref. Beythien.)

Mach.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Th. Weyl, *Über die Sterilisation von Wasser mittels Ozon.* (Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte **1899**. 601—5. 71. Versammlung zu München. — C. **99**. II. 397.) Siegfried.

P. Musehold, *Über die Widerstandsfähigkeit der mit dem Lungenauswurf herausbeförderten Tuberkelbacillen in Abwässern, im Flufswasser und im kultivierten Boden.* Die Unterss. zeigten, dafs die Widerstandsfähigkeit der mit dem Lungenauswurf herausbeförderten Tuberkelbacillen in natürlichen Abwässern von jaucheartiger Beschaffenheit und im Boden, in welchen sie mit solchen Abwässern überführt worden sind, trotz der Summe von Schädlichkeiten, die dabei auf sie einwirken können, — trotz Frost, Schnee, Regen, Sonnenschein, trotz Fäulnis und trotz der Konkurrenz einer mannigfachen Bakterienflora — im grofsen u. ganzen nicht anders sich stellt, als in getrockneten Sputis. Die Tuberkelbacillen bewahren nämlich trotz aller dieser Schädlichkeiten ihre Fähigkeit, Tuberkulose zu erzeugen, eine Anzahl Monate lang. Hiernach erscheint es — namentlich für Anstalten, in denen Lungenkranke Unterkunft und Behandlung finden — nötig, die Sputa der Tuberkulösen zu desinfizieren, bevor sie mit den Abfällen und Abwässern des Haushaltes vermischt werden. Die Desinfektion der Abwässer in Kläranstalten wird bei der hohen Widerstandsfähigkeit der Tuberkelbacillen mit gröfseren Mengen des Desinfiziens zu bewirken sein, als man zur Abtötung des Typhus- u. Cholerakeime gewöhnlich braucht. (Arbb. Kais. Ges.-A. **17**. 56—107.) Proskauer.

Armand Gautier, *Brennbare Gase der Luft: Meerluft. Existenz von freiem Wasserstoff in der Erdatmosphäre.* In früheren Arbeiten (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 13; C. **1900**. II. 205) hat Vf. gezeigt, dafs die KW-stoffe der Stadtluft mehr und mehr zurücktreten, je weiter man sich von den bewohnten Zentren und den bewachsenen Orten auf nackte Berghöhen zurückzieht. Aber auch die über den Felsen entnommene Luft war nicht ganz frei von KW-stoffen. In der vorliegenden Arbeit untersucht Vf. auf einem Leuchtturme die über das Meer streichende Luft und findet, dafs dieselbe frei von Kohlenstoff ist, aber 1,21 mg Wasserstoff in 100 l bei 760 mm u. 0° enthält. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 86—90. 9/7.) Fromm.

H. Ost, *Die Verbreitung der Schwefelsäure in der Atmosphäre.* Vf. bediente sich der bereits (Chem.-Ztg. **20**. 165; C. **96**. I. 933) erwähnten Methode. Rechteckige Stücke Baumwollstoff, 20 × 30 ccm, am besten der bekannte flockige Handtuchstoff Floconné, wurden mit Ätzbarytlsg. getränkt, an allen vier Zipfeln Bindfäden angebracht und die Tücher in straff gespanntem Zustande im Gezweige von Bäumen fest gebunden. Im Süntelgebirge, wo in den Gebirgsdörfern keine Industrie vorhanden ist, und Steinkohlen kaum gebrannt werden, nahmen die Tücher vom 5/5.—5/10. 1899 0,055—0,180 g SO_3 auf. Diese Schwefelsäuregehalte entsprechen der Zus. einer normalen reinen deutschen Gebirgsluft. In einem sehr dichten Fichtenbestand war die Aufnahme am geringsten.

In der Heideebene nördlich von Hannover zwischen Fuhrberg und Celle, 8 km von dieser Stadt entfernt, betrug die Aufnahme in der Zeit vom 29/3.—8/10. 0,118 bis 0,323 g SO_3. Im dichten Walde wurde am wenigsten in einem lichten Kieferbestande mittlere Mengen, bei allseitig freiem Hängen am meisten SO_3 aufgenommen. Mineralischer Staub ist bei der Aufnahme von Schwefelsäure durch die Zeuge nicht beteiligt gewesen. In nächster Nähe von Hannover (Georgengarten, Berggarten und Eilenriede) betrug die Zunahme vom 18/3.—9/9. 0,534—0,790 g SO_3.

Aus den Verss. schliefst Vf., dafs die Methode der barytgetränkten Zeuge sehr wohl verdient, bei Rauchstudien benutzt zu werden; allerdings erfordert die Versuchsanstellung sowohl, wie die Deutung der Verss. einige Umsicht. Von allgemeinerem Interesse ist der Nachweis, dafs die Schwefelsäure in unserer Atmosphäre überall verbreitet ist, auch in der als rein empfundenen Gebirgs- und Heideluft. Diese Schwefelsäure stammt nicht aus mineralischem Staub, sondern vermutlich ebenfalls aus anderen Essen, deren Auswürfe demnach die tieferen Schichten der gesamten Atmosphäre Deutschlands bis hoch in die Berge hinauf durchsetzen. (Chem. Ind. **23**. 292—96. August.) Woy.

Emanuel Formánek, *Über die Giftigkeit der Ausatmungsluft. Eine kritisch-experimentelle Studie.* In den Lungen eines gesunden Menschen oder Tieres entsteht neben den bekannten Stoffen (CO_2 und W.) bei der Atmung keine giftige Substanz, die sich der Ausatmungsluft beimengt und mit derselben die Lungen verläfst. Zeitweise enthält die ausgeatmete Luft NH_3, aber dasselbe ist kein Prod. des Stoffwechsels, sondern der Zers. in der Mundhöhle, besonders bei kariösen Zähnen, und bei gewissen Krankheiten auch in der Luftröhre und Lunge. Bei den Verss., aus welchen von anderen Forschern die Giftigkeit der Ausatmungsluft hergeleitet wurde, angeblich beruhend auf der Wirkung einer unbekannten organischen Base (Alkaloid), kam ebenso, wie bei denjenigen des Vf.'s, das NH_3 zur Wirkung. Die Versuchstiere in den hinter einander verbundenen Käfigen konnten entweder durch NH_3-Vergiftung verenden, oder wenn die Ventilation ungenügend war, durch CO_2-Vergiftung, oder in manchen Verss. konkurrierten an der Todesursache NH_3, CO_2 u. thermische Einflüsse (die erwärmte, mit Feuchtigkeit gesättigte Luft der Käfige). (Arch. Hyg. **38**. 1—66. Prag. Hyg. Inst. d. k. k. böhm. Univ.) Proskauer.

Donato Ottolenghi, *Über die Desinfektion der tuberkulösen Sputa in Wohnräumen.* Als vorzügliche Desinfektionsmittel für tuberkulöses Sputum hat sich eine mit Kochsalz oder HCl versetzte 5%ige oder eine 7,5 oder 8‰ige Sublimatlsg. in gewöhnlichem W. ergeben. 10%ige Lysollsgg. vermögen, wenn auf eingetrocknete tuberkulöse Sputa gespritzt, diese mit Sicherheit zu desinfizieren. In letzterem Falle ist 10%ige Kalkmilch völlig unwirksam. 10%ige Formalinlsg. und filtrierter im Verhältnis von 1 : 120 bereiteter Chlorkalk oder ebenfalls filtrierter 10%iger Chlorkalk haben, wenn unter der Form von „Pulverisationen" angewendet, keine desinfizierende Wirkung auf eingetrocknete tuberkulöse Sputa; nur der Chlorkalk scheint die

Virulenz etwas abzuschwächen. (Z. Hyg. **34**. 259—84. Turin. Inst. f. allgemeine Pathologie.) PROSKAUER.

A. Weber, *Die Bakterien der sogen. sterilisierten Milch des Handels, ihre biologischen Eigenschaften und ihre Beziehungen zu den Magen- und Darmkrankheiten der Säuglinge, mit besonderer Berücksichtigung der giftigen peptonisierenden Bakterien Flügge's.* Nach den vom Vf. angestellten Unterss. sind die bisher gebräuchlichen Milchsterilisierungsverff. nicht im stande, mit absoluter Sicherheit keimfreie Milch zu liefern. Die sogen. sterilisierte Milch der einzelnen Molkereien verhielt sich hinsichtlich des Bakteriengehaltes sehr verschieden. Je höher der Prozentsatz der keimfreien Milchproben war, desto gröfser waren auch die schon äufserlich sichtbaren, durch den Sterilisierungsprozefs bedingten Veränderungen. Die Prüfung der sterilisierten Milch mittels der Alkoholprobe ist der Kochprobe vorzuziehen. Bei ersterer darf die Milch mit gleichen Teilen 68 Vol.%ig. A. im Reagensrohr gemischt keine Gerinnung zeigen.

Die anaëroben Bakterien spielten in den unters. Proben sterilisierter Milch des Handels keine grofse Rolle. Sie werden offenbar durch jedes eingreifendere Sterilisierungsverf. abgetötet. Von den aëroben Bakterien haben die Thermophilen wegen ihrer Eigenschaft, nur bei höherer Temperatur zu wachsen, für die Praxis keine grofse Bedeutung. Dagegen können sie bei bakteriologischen Milchunterss. zu Fehlschüssen führen, indem die durch thermophile Bakterien zers. Milch beim Kulturverf. sich scheinbar als keimfrei erweist. Ein solcher Irrtum ist vor allem möglich bei Verwendung von Gelatine als Nährboden. — Die aus der sterilisierten Milch isolierten aëroben Bakterien hatten alle die Fähigkeit, das Caseïn zu peptonisieren.

Abgesehen von der Gruppe der Thermophilen können noch 3 Gruppen aërober, peptonisierender Bakterien unterschieden werden: a. Bakterien, welche die Milch rasch, innerhalb 24—48 Stunden zers. Sie haben meist die Fähigkeit, schon bei Zimmertemperatur gut zu wachsen, und kommen daher für die praktischen Verhältnisse hauptsächlich in Betracht. Die meisten peptonisieren das Caseïn, ohne den Milchzucker anzugreifen, einige sind aber auch im stande, neben der Peptonisation des Caseïns aus dem Milchzucker stark S. zu bilden. — b. Bakterien, welche die Milch unter den günstigsten Bedingungen erst nach 5—7 Tagen zersetzen, meist bei schwach saurer oder amphoterer Rk. Sie wachsen beinahe alle am besten bei hohen Temperaturen (bei 37—50° gleich gut). Eine Bakterienart zeigte sogar noch bei 60° gutes Wachstum. Diese Gruppe bezeichnet Vf. mit dem Namen *„thermotolerante Bakterien"*. — c. Bakterien, welche trotz guten Wachstums die Milch äufserlich nicht verändern.

Die peptonisierenden Bakterien der Kuhmilch sind zum Teil im stande, die sterilisierte Milch faulig zu zers. und H_2S in derselben zu bilden. Vorbedingung für die B. des H_2S ist die Peptonisierung des Caseïns. Ein Schutzmittel gegen die Fäulnis besitzt die Milch im Milchzucker, freilich nur insofern als er die Entw. der S. bildenden Bakterien begünstigt, welche die Thätigkeit der peptonisierenden Mikroben unterdrücken. Diese Eigenschaft des Milchzuckers kommt in der Rohmilch zur vollen Entfaltung, in der erhitzten und dadurch von den eigentlichen Säurebildnern befreiten Milch gelangt sie dagegen nicht oder nur in beschränktem Mafse zur Geltung. Infolge dessen können in der erhitzten Milch Bakterien sich entwickeln, die in der Rohmilch nicht aufkommen, u. welche die Milch faulig zers., eine Thatsache, welche im Hinblick auf die Säuglingsnahrung nicht unbedenklich erscheint, zumal die sogen. sterilisierte Handelsmilch nicht nur derartiger Zers. ausgesetzt ist, sondern in ihrer besonderen Bakterienflora geradezu die Bedingungen hierfür mitbringt.

Die sogen. giftigen peptonisierenden Bakterien FLÜGGE's (Z. Hyg. **17**. 272; C. **94**. II. 385; LÜBBERT, Z. Hyg. **22**. 1; C. **99**. II. 47) finden sich auch in der sterilisierten Milch des Handels vor, jedoch, wie es scheint, nicht sehr häufig.

Von 150 Milchproben enthielten drei diese Bakterien. Ihrem Wachstum nach gehören sie in die Gruppe der Heubacillen und zeichnen sich durch starke Eiweifszers. und kräftige H_2S-Bildung aus. Die Leiber dieser Bakterien sind bei intraperitonealer Injektion für Meerschweinchen giftig, vom Magendarmkanal aus zeigten sie jedoch bei diesen Tieren keine nachteilige Wirkung. Die FLÜGGE'schen peptonisierenden Bakterien dürften dem Säuglingsorganismus wohl weniger durch die Giftigkeit ihrer Bakterienleiber, als durch ihre Fähigkeit, rasch und energisch Eiweifsfäulnis zu erzeugen, gefährlich werden. (Arbb. Kais. Ges.-A. **17**. 108—55.) PROSKAUER.

W. Hesse, *Über das Verhalten pathogener Mikroorganismen in pasteurisierter Milch.* Nach SMITH kann die Haut, die sich in auf 60° erwärmter und 60 Minuten lang darauf erhaltener Milch bildet, lebende Tuberkelbacillen besitzen, wogegen letztere bei der nämlichen Temperatur in W., physiologischer NaCl-Lsg., Fleischbrühe und Milch, wenn sie schwebend darin erhalten werden, schon nach 5—10 Minuten vernichtet sind. Nach den Verss., die der Vf. angestellt hat, liefsen sich, in Übereinstimmung mit dieser Angabe, in Milch, die unter Vermeidung der Hautbildung 15 bis 20 Minuten lang bei 60° warm gehalten wurde, die darin vorhanden gewesenen pathogenen Keime, wie Tuberkel-, Typhus-, Cholera- (auch Diphtherie- und Pest-) bacillen, nicht mehr im lebenden Zustande nachweisen. Derart erhitzte Milch also, in der sich das Laktalbumin noch gel. befindet, kann zu Erkrankungen an Tuberkulose, Typhus, Cholera etc. nicht führen. (Z. Hyg. **34**. 346—48.) PROSKAUER.

Leon Blum, *Über den Nährwert der Heteroalbumose des Fibrins und der Protoalbumose des Caseïns.* 1. Heteroalbumose, aus WITTE's Pepton nach PICK dargestellt, konnte, wie Fütterungsverss. am Hunde ergaben, nicht Eiweifs ganz ersetzen. Hingegen wurde durch Protoalbumosen ein völliger Ersatz von Nahrungseiweifs erzielt. Die Protoalbumosen, von denen die eine bei geringerer Konzentration von Ammoniumsulfat als die andere fällbar war, waren aus Caseïnum technicum von MERCK dargestellt. — Sucht man nach Beziehungen zwischen chemischem Verhalten u. Zers. der einzelnen Proteïnstoffe einerseits u. der Fähigkeit derselben, Eiweifs zu ersetzen, andererseits, so kommt man zu dem Schlusse, dafs eine Proteïnsubstanz, welche Eiweifs voll zu ersetzen im stande ist, eine gewisse Summe von Tyrosin und Indol liefernden Komplexen im Molekül enthalten mufs. (Ztschr. physiol. Ch. **30**. 15—44. 16/8. [4/6.] Strafsburg. Physiol.-chem. Inst.) SIEGFRIED.

Max Rubner, *Über Spaltung und Zersetzung von Fetten und Fettsäuren im Boden und Nährflüssigkeiten.* In sterilem Boden (humusarmem, sandigem Boden) war von sterilem Fett nichts aufgezehrt, wogegen, allerdings in sehr geringem Umfange, eine Spaltung der Fette statthatte. Dagegen geht in nicht sterilem Boden eine Spaltung u. Aufzehrung von Neutralfetten vor sich; dieselbe vollzieht sich im ersten Monate. Für den Effekt war es gleichgültig, ob sandiger Boden oder Humus vorlag. Die Verss. berechtigen alle zu dem Schlusse, dafs bei der Fettspaltung im Boden ein ausschliefslich einseitiger Abbau irgend welcher Triglyceride nicht stattfindet. Auch ohne Zufuhr von Feuchtigkeit, im völlig lufttrocknen Boden, tritt eine Zerstörung von Fetten und Fettsäuren ein.

Während die Zers. des Fettes im Boden eine sehr energische genannt werden mufs, zeigte sich so gut wie gar keine Wirkung, wenn man die zu obigen Verss. verwendeten Bodenproben mit sterilem, destilliertem W. auslaugte u. die Fl. mit Fettzusatz stehen liefs. Anders gestalteten sich die Verhältnisse, wenn reichlich Nahrungsstoffe für die Mikroorganismen vorhanden waren. Der Angriff auf die Triglyceride mit hohem u. niedrigem Mol.-Gew. war ein gleichmäfsiger; bei höherer Temperatur (35—37°) wurden nicht mehr, sondern sogar etwas weniger Fette zers., als bei Zimmertemperatur, Ergebnisse, die sich auch bei den Verss. mit „Boden" herausgestellt

hatten. Die Fettzers. war bei Zusatz von $CaCO_3$ erheblich gröfser, als ohne diesen, u. konnte dadurch namentlich die Fettspaltung einen ganz enormen Grad erreichen. Die für diese Verss. ausgewählte Bakterienspezies war auch ohne Zweifel eine für die Fettzers. und -spaltung ungemein geeignete.

Hinsichtlich der *Leichenwachsbildung* folgert Vf. aus seinen Verss., dafs das Fettwachs, ein Gemenge aus CaO-, K_2O und NH_4-Seifen mit festen, fetten SS. als Beimengung, entsteht, wenn eine stark spaltende Wirkung durch Bakterien vorhanden ist, und zugleich Basen zur teilweisen oder völligen Bindung der SS. zugegen sind. Eine bestimmte Relation zwischen Eiweifs u. Fett bietet besonders günstige Bedingungen für die Bildung von Fettwachs. (Arch. Hyg. **38**. 67—92. Berlin. Hyg. Inst.)

PROSKAUER.

Giuseppe Teyxeira u. Bimbi Ferruccio, *Natürlicher und künstlicher Pfeffer.* Nach einer ausführlichen botanischen Beschreibung des Pfeffers und seiner mikroskopischen Struktur geben Vff. seine prozentuelle Zus. an, der sie die eines künstlichen Pfeffers gegenüberstellen:

Pfeffer	Reiner	Künstlicher	Pfeffer	Reiner	Künstlicher
Wss. Extrakt . .	20,57	8,09	Flüchtiges Öl . .	1,40	—
Alkoh. Extrakt .	6,45	4,20	Cellulose	33,84	—
Wasser	11,54	9,44	Fett	—	4,92
Asche	4,52	8,87	Stärke	—	8,58
Piperin	5,20	1,07	Holzsubstanz . .	—	70,25
Harz	1,25	0,23	Chlor	—	0,09

Der alkoh. Extrakt von echtem Pfeffer hat immer den charakteristischen Pfeffergeruch und -geschmack; seine stets stark alkal. reagierende Asche besteht aus K, Na, Mg, Ca, Fe, H_3PO_4 (0,423%), H_2SO_4, HCl (0,378%) und Spuren von Si. Natürlicher gemahlener Pfeffer behält auch beim 4—5-stünd. Erwärmen auf 100° seinen Geruch und Geschmack, während künstlicher denselben an der Luft oder beim 24-stünd. Erhitzen auf 100° verliert. Natürlicher und verfälschter, resp. künstlicher Pfeffer geben mit HNO_3, kons. KOH, konz. H_2SO_4, Chlf. etc. verschiedene Farbenreaktionen, die zu ihrer Unterscheidung dienen können. Vff. beschreiben genauer die Bestimmung von W., der Asche, von Piperin, des alkoh., resp. wss. Extraktes und des Harzes im Pfeffer. Mineralische Zusätze zu demselben verraten sich durch die Zunahme des Aschengehaltes — über 8% —, vegetabilische Bestandteile — besonders häufig finden sich Zusätze von Preſsrückständen von Ölsamen — lassen sich meist leicht mikroskopisch, sowie auch schon durch den Fettgehalt des Pfeffers erkennen. — Das Piperin bestimmen Vff. in der Weise, dafs sie 10 g des gepulverten Pfeffers mit 20 g Ätzkalk innig mischen, mit destilliertem W. zu einem flüssigen Brei anrühren, 15 Min. kochen, den Trockenrückstand mit Ä. extrahieren, das nach Verdampfen des Ä. zurückbleibende Piperin aus A. umkrystallisieren und mit HNO_3 in Piperidin und Piperinsäure zers. Durch Digerieren des alkoholischen Extraktes mit konz. NaOH-Lsg. trennt man vom darin unl. Piperin das Harz. Zur Bestimmung der Cellulose digerieren Vff. nach den Angaben von LANDERER 5 g gepulverten trockenen Pfeffers in 50 g verd. H_2SO_4 (8,2 g H_2SO_4 auf 91,8 g destill. W.) ca. 3 Stunden bei 70—80°, sammeln die unlösl. bleibende Cellulose auf einem tarierten Filter und ermitteln ihr Gewicht nach dem Waschen mit W., verd. KOH, w. destilliertem W., sd. A. und schliefslich Ä. — Vff. schildern noch eingehender die üblichen Verfälschungen von Pfeffer, unter denen besonders die Oliventrester eine Rolle spielen. (Boll. Chim. Farm. **39**. 534—41. August. [Mai.] Perugia. Labor. chimico municipale.)

ROTH.

H. Kreis, *Fälschungen in der Schweiz. Jahresbericht für 1899 über Untersuchung von Nahrungsmitteln in Basel.* Untersucht wurden im Jahre 1899 5469 Proben; davon 1218 im Auftrage von Privaten. *Fette und Öle.* In 25 Fällen war Margarine als Butter verkauft worden, 10 Proben Butter enthielten 20—53% W. Ein Gemisch von Rind- und Schweinefett zeigte 7% W. Olivenöle waren mehrfach mit Cotton-, Arachis- oder Sesamöl verfälscht, eine Probe Arachisöl mit Cotton- u. Sesamöl. *Kakao.* Auf Ansuchen einer auswärtigen Behörde wurden mehrere Sorten Schokolade auf Mehlzusatz geprüft. Da sich aber nur 1% Mehl ergab, ist auf eine Nachlässigkeit in der Herstellung, nicht auf eine Verfälschung zu schliefsen, wie sich später herausstellte, infolge nicht genügender Reinigung der Maschinen nach Fabrikation mehlhaltiger Schokolade. Als *„Extrakt de Cannes"* wird von der Stadt Cannes aus eine Mischung von Saccharin, Soda und Glycerin in den Verkehr gebracht. Die Bezeichnung soll den Anschein erwecken, als läge ein Extrakt aus Zuckerrohr vor. Ein *Haarfärbemittel* „Korima du Japon" enthielt Blei, ein anderes 1% Carbolsäure. Auf einer Auktion wurde „Proegger's Haarwiederherstellungsmittel" beschlagnahmt, der Verkauf und Gebrauch des „Wassers von Praffah" dagegen wegen seines Gehaltes an Paraphenylendiamin den Friseuren der Stadt verboten. Der Verkehr mit *Essig* zeigt hinsichtlich des Essigsäuregehaltes der Ware eine merkliche Besserung. Mehrfach wurden Weinessige mit 4—5% A. angetroffen. (Rev. intern. falsific. **13**. 111—12. Juli-August.) Woy.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. Döll, *Über einige Pseudomorphosen aus Brasilien. Pyrophyllit* nach Cyanit von Boa vista bei Ouro Preto wurde in einem fast nur aus Hornblende bestehenden Schiefer gefunden. Die exzentrisch strahligen MM. liefsen noch deutlich die Form der breitstengeligen Cyanite erkennen. Bei der Umwandlung vermindert sich zunächst die Härte, dann erscheinen von den schmalen Rändern ausgehend die Pyrophyllitbündel, durch die an einem Stengel der Cyanit bis auf eine dünne Schicht parallel der breiten Fläche aufgezehrt wird. — *Muscovit* nach Cyanit aus dem Tunnel dos Maranhos bei Barbecan (Minas Geraes) glich ganz den aus den Alpen bekannten Vorkommnissen. — *Limonit* nach Staurolith, eine noch nicht bekannte Pseudomorphose, wurde in Caldas (Minas Geraes) gefunden. Ein schiefer Durchkreuzungszwilling ist in dichten, braunen Limonit übergegangen. — *Röthel* nach Aktinolith von Estagão do brueeiro. Der Amphibol ist selten noch frisch, meist weifslich verfärbt, matt, an den Ober- u. Teilungsflächen erscheint Röthel, welcher oft vollständig an die Stelle des Aktinoliths tritt. — *Limonit* entsteht bei Villa Rica aus grofsnierenförmigen, krummschalig zusammengesetzten Stücken von parallelfaserigem Hydrargillit. — *Roteisen* nach Pyrit von Ouro Preto. In einem eisenschüssigen, zerreiblichen, feinkörnigen Sandstein, der rot oder ockergelb ist, sind einige Würfel mit glatten Flächen. Im Inneren derselben blieb ein Fachwerk von Rippen übrig, die gröfstenteils Limonite sind, während die Würfelwände dichtem Roteisenstein angehören. (Verh. geol. Reichsanst. Wien **1900**. 148—50.) Hazard.

St. J. Thugutt, *Über den Zeagonit, als neues Zersetzungsprodukt des Nephelins.* Vf. weist nach, dafs der Nephelin vom Löbauer Berg weder frisch, noch ganz rein ist. Vermittels Methylenjodid wurde aus demselben Zeagonit von der Zus. 1 isoliert. Wird hiervon in Abzug gebracht: 1. die als R bezeichnete Diasporbeimengung, 2. die aus 2,01 Na_2O berechnete, 13,97% ausmachende Nephelin-, sowie 3. die aus dem Überschufs der Sesquioxyde über die Basen (deren Verhältnis im Zeagonit gleich 1 : 1 vorausgesetzt) berechnete, 4,43% betragende Limonitverunreinigung, so resultiert

als 2. der reine Zeagonit, während unter 3. die Zahlen stehen, die der unten angegebenen Formel des Zeagonits entsprechen.

	H_2O	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	R	Summe
1.	16,80	38,97	26,03		7,47	0,25	4,60	1,93	3,01	99,06
2.	20,38	42,34	22,77	—	9,10	0,31	5,10	—	—	100,00
3.	20,53	41,06	23,27	—	9,29	—	5,85	—	—	100,00.

Als Ergebnisse seiner Unterss. führt Vf. folgendes an: 1. Der Zeagonit von Löbau ist ein Verwitterungsprod. des Nephelins und leiht von diesem, gemeinschaftlich mit dem Diaspor u. dem Limonit seine Gestalt. — 2. Bei der Umwandlung in Zeagonit nimmt der Nephelin W. auf und scheidet das Radikal $Na_2Al_2O_4$ aus. Das Na des Radikals $Na_2Al_2Si_2O_{10}$ wird gegen Ca ausgetauscht. — 3. Die Pseudomorphose von Zeagonit nach Nephelin bestätigt die vom Vf. früher dem Nephelin gegebene Konstitutionsformel $8Na_2Al_2Si_2O_{10}\cdot 4Na_2Al_2O_4\cdot 3K_2Al_2Si_2O_{10}$. — 4. Das vierte, in dieser Formel nicht ausgedrückte Radikal ist $Na_2Fe_2O_4$. — 5. Die Konstitution des Zeagonits vergegenwärtigt die Formel $8CaAl_2Si_2O_{10}\cdot 3K_2Al_2Si_2O_{10}\cdot 55H_2O$. — 6. In chemischer Sprache ausgedrückt, ist der Zeagonit ein Kalkkalinatrolith. — 7. Der Zeagonit von Kobell ist als ein Gemenge von Zeagonit und Hydrargillit aufzufassen. — 8. Der Gismondin von Marignac ist ebenfalls mit Hydrargillit verunreinigter Zeagonit, in welchem auch ein Teil Kali des Radikals $K_2Al_2Si_2O_{10}$ durch Ca ersetzt ist. — 9. Der Zeagonit gehört zu der Gruppe weniger häufiger Minerale, die gleichzeitig Kalk neben Kali führen. — 10. Der Zeagonit von Löbau zeigt Aggregatpolarisation. — 11. Mikrochemisch wird Zeagonit nachgewiesen, wenn man auf denselben der Reihe nach Silbernitrat und Kaliumchromat einwirken läfst. Der Zeagonit färbt sich dabei rot, was die übrigen im Nephelinit enthaltenen Minerale (Nephelin, Apatit, Augit, Olivin) nicht thun. — 12. Im Nephelinit von Löbau sind zwei Generationen von Nephelin nachweisbar: die eine mikrolithische (vollständig zeagonitisierte), die dem Apatit voranging, u. eine spätere makrokrystalline Hauptgeneration. (N. Jahrb. f. Mineral. **1900**. II. 65—79.) HAZARD.

F. Rinne, *Über den Einfluſs des Eisengehalts auf die Modifikationsänderung des Boracits.* Ein schwach grün gefärbter Boracitkrystall nimmt beliebig oft der farblosen Bunsenflamme nahe oder in dieselbe hinein gehalten allmählich eine prachtvolle, tief blaugrüne Farbe an. Diese Farbenänderung tritt vor der Umschlagstemperatur ein, hängt also nicht mit der Umwandlung der rhombischen in die reguläre Modifikation zusammen. Vf. untersuchte nun weiter würfelige grüne Krystalle von den Solvaywerken bei Bernburg, um festzustellen, ob das dem Magnesiumborat isomorph beigemengte Eisenborat einen Einfluſs auf das Verhalten des Boracits im polarisierten Licht ausübt. Es stellte sich heraus, daſs durch den Eisengehalt die Umschlagstemperatur stark beeinfluſst, u. zwar um etwa 20° C. erhöht wird (von 265 auf 285°). Der Umschlag verläuft bei den gefärbten Krystallen unscharf, so daſs eine für die ganze Platte gültige Temperatur für denselben nicht angegeben werden kann. Überdies werden eisenhaltige Boracitschliffe auch über 285—400° nicht vollständig isotrop, es tritt vielmehr unter Farbabschwächung eine neue Felderteilung (ähnlich wie beim Alaun, Granat etc.) ein, so daſs infolge der isomorphen Beimengung der rhombische Boracit überhaupt nicht in normalen regulären übergeht. Bezüglich der genaueren Angaben dieser optischen Anomalien sei auf das Original verwiesen. (N. Jahrb. f. Mineral. **1900**. 108—16.) HAZARD.

C. Viola und **E. H. Kraus**, *Über Fedorowit.* Mit dem Namen belegte VIOLA (N. Jahrb. f. Mineral. **1899**. I. 121) einen in den Gesteinen der Provinz Rom vorkommenden, stark pleochroitischen Pyroxen, dessen Eigenschaften nun näher

beschrieben werden. Prismatisch-monoklin, 1,0927 : 1 : 0,5489, ac = 106°. Spaltbarkeit {110}, Ebene der optischen Axen (010). Das aus Verwitterungssand isolierte, sehr reine Material, bei dem die Auslöschung auf der Ebene (010) von 65—75° variierte, und auf welches der Name Fedorowit beschränkt wird, besafs die Zus.:

SiO_2	Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Summe
52,35	2,24	1,94	2,38	24,63	14,40	2,54	100,48.

Zieht man das Silikat $SiO_3(Al,Fe)_2Mg$ ab, so bleibt $SiO_2 : RO$ = 0,8354 : 0,8306, also genau ein Metasilikat. Da das Mineral weder ein Ägirin, noch ein wenn auch unvollständig charakterisierter Ägirinaugit ist, so empfiehlt sich bei seiner weiten Verbreitung der besondere Name. Der Fedorowit ist ein calciumreicher Diopsid mit optischen Eigenschaften, welche sich denen des Ägirins nähern. Der Auslöschungswinkel 65—75° rührt mit grofser Bestimmtheit von dem Na-Gehalte her. In der Provinz Rom von den Sabatiner Bergen bis zum Hernikerland führen alle Leucitite, Leucittephrite, Feldspatbasalte etc. in ihrer Grundmasse u. ihren Einsprenglingen Pyroxene, die dem Fedorowit zugeteilt werden können. (Z. Krystall. **33**. 36—38.)

HAZARD.

F. Zambonini, *Über den Pyroxen Latiums.* Im allgemeinen lassen sich zwei Gruppen unterscheiden, nämlich bedeutende Gröfse erreichende, nach {100} tafelförmige, schwarze Krystalle und wesentlich kleinere, grüne, oft prismatisch verlängerte. Die Winkel beider Varietäten sind wenig verschieden, so dafs Vf. folgendes gemeinsame Verhältnis berechnet: 1,095 314 : 1 : 0,5901233, ac = 74° 7′ 40″. Was die chemische Zus. der grünen Krystalle anlangt, so war es unmöglich, eine genügende Menge von chemisch gleichartigem Material zu einer Analyse zu sammeln. Die dunkelgrünen Stücke enthalten mehr FeO als die hellgrünen, in denen 5,58% FeO u. 0,60% Fe_2O_3 gefunden wurde, während in einem anderen Falle Krystalle des gleichen Tones nur 4,37% FeO enthielten. Die Zus. der schwarzen Krystalle wird durch Analyse 1. illustriert, derselben entspricht die die unter 2. angegebenen Zahlen erfordernde Formel: $19\,CaMgSi_2O_6 + 13\,CaFeSi_2O_6 + 5\,CaAl_2SiO_6 + CaFe_2Si_4O_{12} + 2\,CaSiO_3$.

	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	Summe
1.	48,86	0,37	1,71	5,23	10,02	24,34	8,35	0,23	99,12
2.	49,42	—	1,76	5,60	10,28	24,60	8,34	—	100,00.

(Z. Krystall. **33**. 39—56. Bonn.) HAZARD.

O. Maschke † (mitgeteilt von **H. Vater**), *Mikroskopische Studien über die Krystallisation des Gipses.* Die von dem verstorbenen Gelehrten hinterlassenen Präparate und Aufzeichnungen lassen erkennen, dafs der Einfluſs von Eosin, Hämatoxylin und Gummi arabicum oder der Mischungen dieser Körper auf die Krystallisation des Gipses studiert werden sollte. H. VATER fafst die Resultate in folgenden Sätzen zusammen: 1. Die von Lösungsgenossen unbeeinflufste Gestalt des Gipses ist vermutlich die Kombination {010}, {110}, {101} in langprismatischer Entwickelung. — 2. Bei Zusatz von Eosin oder Hämatoxylin oder Gummi arabicum zur Gipslsg. nehmen die zu {101} gehörigen Anwachskegel der sich ausscheidenden Krystalle geringe Mengen dieser Stoffe in molekularer Verteilung in sich auf, die anderen Anwachskegel jedoch nicht. Der Gips nimmt demnach unter diesen Umständen die sogenannte Sanduhrstruktur an. — 3. Dieses Auftreten der Sanduhrstruktur am Gips zeigt von neuem, dafs letztere Struktur durch Beimengung nicht isomorpher Substanzen hervorgerufen werden kann. — 4. Jene Krystallflächen, deren Anwachskegel Fremdkörper molekular in sich einlagern, erlangen eine um so gröfsere relative Ausdehnung, je mehr ihre Anwachskegel von dem Fremdkörper aufnehmen. — 5. Falls während der Krystallisation der Gehalt der Lsg. an dem aufnehmbaren Fremdkörper

steigt, so nehmen die betreffenden Anwachskegel infolge dessen eine ständig wachsende Menge desselben auf. Da hierdurch nach 4. die zu diesen Anwachskegeln gehörigen Krystallflächen ständig relativ an Ausdehnung gewinnen, so entstehen in diesem Falle Anwachskegel mit konkavem Mantel. (Z. Krystall. **33**. 57—71. Breslau und Tharandt.) HAZARD.

G. Harker, *Zusammensetzung des Labradors und Topases aus New-Süd-Wales und Beurteilung der Methoden zur Fluorbestimmung.* Im Basalt von Sandilands Mountain findet sich ein Feldspat (D. 2,70), der die optischen und anderen physikalischen Eigenschaften des *Labradors* besitzt. Die chemische Analyse bestätigte diese Auffassung, indem sie bei zwei Proben ergab:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	MgO	H_2O
1.	55,05	30,15		10,32	5,11	—	—	—
2.	54,81	29,70	0,42	9,61	—	0,29	0,28	0,13.

Die *Fluorbestimmung im Topas* führt Vf. nach zwei verschiedenen Methoden aus, die nicht zu vollkommen gleichen Resultaten führen: I. Aufschliefsung mit Alkalicarbonaten, Wägung als Fluorid. — II. Aufschliefsung mit Kieselsäure und Alkalicarbonaten, Wägung als Silikofluorid („Tetrafluoridmethode" von LIVERSIDGE). Es ergeben sich folgende Resultate. Nach Methode I.:

	Mudgee.	N.-S.-W.	Brasilien		New-England.	N.-S.-W.
SiO_2	31,90	31,84	31,95	32,16	31,73	31,92
Al_2O_3	56,62	56,80	54,52	54,61	55,62	55,43
F	17,60	17,00	14,62	14,23	16,30	15,92
H_2O	0,98	1,01	2,35	2,42	1,44	1,46
Summe . . .	107,10	106,65	103,44	103,42	105,09	104,73

Methode II. lieferte für SiO_2 um etwa $^1/_2$% höhere Werte; für Al_2O_3 sogar bis zu 3% höhere Werte, als Methode I. Letztere hält Vf. für die genauere, indem nur sie einen von Beimengungen freien Al_2O_3-Nd. liefert. Ein Teil des Wassers in australischen Topasen ist Konstitutionswasser, da es durch Glühen des Minerals unvollständig entweicht. (Chem. News **82**. 56—57. 64—66. 3/8. 10/8.) SOMMERFELDT.

M. Dittrich, *Die Quellen des Neckarthales bei Heidelberg in geologisch-chemischer Beziehung.* Der südliche Odenwald bei Heidelberg baut sich von oben nach unten auf aus dem 400 m mächtigen oberen, mittleren und unteren Buntsandstein, wenig mächtigem Zechstein (Letten, Dolomit, lokale Einlagerungen von Manganerzen), Rotliegendem (Arkosen und Porphyre), sowie schliefslich aus Granit als Liegendem. Vf. untersuchte die in diesen Gebirgsgliedern entspringenden, der Stadt Heidelberg das Trinkwasser liefernden Quellen, um festzustellen, ob dieselben je nach der Jahreszeit eine erheblich differierende Zus. hätten, und ob aus der letzteren auf den Ursprungsort der Quellen Schlüsse gezogen werden könnten. Es stellte sich heraus, dafs die Zus. im allgemeinen recht konstant bleibt, indem der Gehalt an festen Bestandteilen nur nach längerer Trockenheit eine nicht unerhebliche Zunahme erfährt. Anders ist es, wenn man die erhaltenen Mittelwerte miteinander vergleicht, man sieht dann, dafs — und zwar bei im allgemeinen allmählich steigender Temperatur — die Abdampfrückstände steigen von 2,19 auf 9,55, die Glührückstände von 1,66 auf 7,69 und die Härte von 0,49 auf 3,17. Diese Differenzen sind offenbar durch den Ursprungsort der Quellen bedingt, da die oben aufgezählten Gebirgsglieder in hohem

Mafse in bezug auf den Gehalt an auslaugbaren Bestandteilen differieren. Bei allen Wässern macht sich im Vergleich zu den Gesteinen, in denen sie entspringen, eine ganz auffallende Umkehrung der Verhältnisse von Kalk zu Magnesia und von Kali zu Natron bemerkbar, während in den Gesteinen gleichviel oder weniger Kalk, wie Magnesia enthalten ist, überwiegt in den Wässern der Kalk die Magnesia zum Teil ganz bedeutend. Ähnlich herrscht in den Gesteinen zumeist das Kali vor dem Natron vor, während es in den Wässern zurücktritt, und der Natrongehalt den des Kali um ein Beträchtliches übersteigt. Folgende Tabelle giebt von diesen Verhältnissen ein anschauliches Bild:

	Mittlerer Buntsandstein			Unterer Buntsandstein		Granit	
	Gestein	Obere Rombachquelle	Stiftsquelle	Gestein	Küchenquelle	Gestein	Löwenbrunnen
$CaO : MgO$	1 : 1	7,5 : 1	6,8 : 1	0,15 : 1	4 3 : 1	1,2 : 1	3 : 1
$K_2O : Na_2O$	5 : 1	0,6 : 1	0,3 : 1	20 : 1	0,5 : 1	1 : 1	0,2 : 1

(Mitteilungen der Badischen geologischen Landesanstalt **4**. 65—81. Lab. des Vf.'s.)
HAZARD.

Analytische Chemie.

J. Formánek, *Nachweis der Metallsalze mittels der Absorptionsspektralanalyse unter Verwendung von Alkanna.* Vf. hat gefunden, dafs Alkannin, der Farbstoff der Alkannanwurzel, in vielen Fällen ein vorzügliches Mittel zur spektralanalytischen quanlitativen Untersuchung der Mineralsalze bietet. Es bildet unter bestimmten Bedingungen mit Metallsalzen Verbb., Farblacke, deren Absorptionsspektra verschiedene Lagen im Spektrum aufweisen, welche gemessen und dadurch mit der gegebenen Tabelle verglichen werden können. Es reagieren U, Cs, K, Rb, Na, Co, Ba, Sr, Li, Ni, Mn, Ca, Mg, Zn, Cu, Al, Be, welche als Chloride, ausnahmsweise auch als Nitrate, zur Prüfung kommen. Auch das Verhalten von Gemischen dieser Salze hat Vf. in Betracht gezogen. Hinsichtlich der Einzelheiten des Verf. mufs auf das Original verwiesen werden. (Z. anal. Ch. **39**. 409—34. August. K. K. Untersuchungsanstalt f. Lebensmittel in Prag.) WOY.

Francesco Abba, *Über die Notwendigkeit, die Technik der bakteriologischen Wasseruntersuchung gleichförmiger zu gestalten.* Vf. schlägt vor: 1. die Wasserproben zum Transport vom Orte der Entnahme stets in schmelzendem Eise aufzubewahren und die Kulturen an keinem anderen Orte, als in einem Laboratorium anzulegen; — 2. einen einzigen Typus von Gelatine von einfacher u. konstanter Zus. anzunehmen; — 3. die Züchtung nach der von PETRI und FISCHER modifizierten KOCH'schen Methode auszuführen; — 4. die Kulturen in einem Brütschrank bei einer bestimmten u. allen bekannten konstanten Temperatur (18—19°) wachsen zu lassen; — 5. die Gelatinekulturen möglichst bis zum 15. Tage fortzusetzen, und falls die Zählung der Kolonien vor genanntem Termin vorgenommen werden mufs, zu den wirklich konstatierten Zahlen einen allen bekannten und von allen angewendeten entsprechenden Prozentsatz hinzuzufügen; — 6. in den Berichten über bakteriologische Wasserunterss. stets die, konstatierte oder ausgerechnete, definitive Zahl der in 1 ccm W. angetroffenen Bakterien zu verzeichnen, und 7. die Unters. von WW. von unbekannter Herkunft, oder von denen die Proben nicht durch eine Vertrauensperson entnommen wurden, abzulehnen, oder wenigstens aus den erhaltenen bakteriologischen

Daten allein keinen Schluſs bezüglich der Trinkbarkeit oder Nichttrinkbarkeit eines W. zu ziehen.

Die vom Vf. als geeignet angesehene Gelatine besteht aus 6 g Liebig'schem Fleischextrakt, 150 g Fischleim (Gelatine) im Liter W. und wird mit $^1/_2$ g Na_2CO_3 alkal. gemacht. Für die Versendung der Wasserproben hat Vf. einen besonderen Eisbehälter, und für das Konstanterhalten der Temperatur während der Entwickelungsdauer der Kolonien einen besonderen Brütkasten konstruiert. (Z. Hyg. **33**. 372—86. Turin. Lab. d. städt. Gesundh.-Amtes.) Proskauer.

R. E. Divine, *Ein Verfahren zur Bestimmung von Kohlensäure in Carbonaten.* Der Vf. verdrängt aus zwei Flaschen mit doppelt durchbohrtem Stopfen die Luft durch Wasserdampf und benützt die eine dazu, um die Kohlensäure mit 25 ccm 10%ig. Schwefelsäure aus dem Carbonat zu entwickeln, und treibt sie dann, nachdem er die Entwickelungsflasche mit der anderen verbunden hat, in diese durch Wasserdampf hinüber. Dann füllt er 500 ccm titriertes Barytwasser ein und titriert nach Absorption der Kohlensäure mit Salsäure und Phenolphtaleïn zurück. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 473—76. August. [25/5.] Buffalo.) Ruff.

Robert Spurr Weston, *Apparat zur Bestimmung von Ammoniak in Wasser nach der Wanklynmethode und von Gesamtstickstoff nach der Kjeldahlmethode.* Das neue an dem beschriebenen Apparat ist lediglich eine kompendiösere Anordnung der für diese Bestimmungen nötigen Gefäſse. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 468—73. August. [12/6.].) Ruff.

W. H. Hess, *Eine Methode zur raschen gewichtsanalytischen Bestimmung von Kalk.* Der Vf. fällt den Kalk als Oxalat, glüht ihn und verascht das Filter. Dann giebt er Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat in gleichen Mengen auf den Rückstand, deckt auf den Tiegel den Deckel und vertreibt vorsichtig die Ammoniumsalze, ohne allzusehr zu erhitzen, der gewogene Rückstand ist dann Calciumsulfat. Der Fehler erreicht nicht 0,1% berechnet auf das untersuchte Calciumcarbonat. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 477—78. August. [10/5.] Washington.) Ruff.

R. W. Emerson Mac Ivor, *Zur Aufschlieſsung von Chromeisenerzen durch Borax.* Die Mitteilung von Fieber (Chem.-Ztg. **24**. 333; C. **1900**. I. 1105) veranlaſst Vf., eine ganz ähnliche Aufschlufsweise mitzuteilen, die er gemeinsam mit Dittmar vor mehr als 25 Jahren vielfach erprobt hat und die seither von Dittmar noch weiter verbessert worden ist. Als Flufsmittel dient eine Mischung gleicher Teile Borax und $KNaCO_3$, die zusammengeschmolzen, in Stücke zerschlagen u. gut verschlossen aufgehoben wird. Zur Analyse werden 4 g des Flufsmittels im Platintiegel geschmolzen, erstarren gelassen, 0,5 g fein zerkleinerten Erzes aufgeschüttelt und wieder geschmolzen. Die ruhig flieſsende Schmelze wird sodann mit einem Platinstab gerührt, bis das Erz sich gelöst hat. Es genügt ein scharfer Brenner, Gebläse ist nicht nötig. Nach einer halben Stunde läſst man abkühlen, giebt 2 bis 5 g $NaKCO_3$ zu und schmilzt nochmals. Die Schmelze wird in eine Platinschale ausgegossen und in heiſsem W. gel. Für eine vollständige Analyse nimmt man 1 g Substanz und die doppelten Mengen Flufsmittel. (Chem. News **82**. 97. 31/8. Chromium Syndicate. Lim. Quality Court. Chancery Lane. W. C.) Woy.

Wilhelm Euler, *Über die gewichtsanalytische Bestimmung des Zinks als Sulfat.* Vf. findet, daſs sich Zink, ebenso wie Mangan, entgegen früheren Angaben, gewichtsanalytisch leicht u. exakt als Sulfat bestimmen läſst. Die Methode hat aufser ihrer Bequemlichkeit noch den Vorteil, daſs sich durch starkes Glühen, d. h. Überführung des Zinksulfats in Oxyd leicht eine Kontrollbestimmung ausführen läſst. Zum Eindampfen der Lagg. und Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure bedient man

sich eines Ringbrenners mit nach innen gerichteten Flämmchen, der erlaubt, den Tiegel von oben nach unten zonenweise zu erhitzen. Man dunstet die zu bestimmende Zinksalzlsg., die aufser Schwefelsäure nur solche Säuren enthalten darf, die durch Schwefelsäure ausgetrieben und verflüchtigt werden können, mit überschüssiger verd. Schwefelsäure zunächst auf dem Wasserbade ab. Dann erhitzt man den oberen Tiegelrand bis auf beginnende Rotglut, bis alle Schwefelsäure verjagt ist, und schliefslich 5 bis 10 Minuten so, dafs etwa das oberste Drittel des Tiegels hellrot glühend erscheint. Dann ist das Gewicht gewöhnlich konstant, und das Zink in Form des wasserfreien Sulfats vorhanden. Versucht man, das Zinksulfat, $ZnSO_4 + 7H_2O$, zu $ZnSO_4 + H_2O$ zu trocknen, so wird auch über 100° aufser dem 1 Mol. W. noch anderes hartnäckig festgehalten und verschwindet erst, wenn auch das letzte Mol. W. wegzugehen beginnt. (Z. anorg. Ch. **25**. 146—54. 9/6. Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) POSNER.

F. Mawrow, *Über die Trennung des Kobalts von Nickel mittels Persulfaten.* Die Ergebnisse der Arbeit des Vf.'s über die Einw. des Kaliumpersulfats auf Kobaltsalze (s. S. 422) stehen im Widerspruch zu denen einer ziemlich gleichzeitigen Patentveröffentlichung von SALOMON und COHN. Vf. wiederholt daher seine Verss., findet aber wiederum, dafs Kobalt aus Kobaltsalzen durch Kaliumpersulfat nicht quantitativ ausgefällt wird. Ebenso wird $Co(OH)_3$ nicht quantitativ in ein höheres Oxyd übergeführt, und eine Trennung von Co und Ni ist auf beide Weisen nicht möglich. (Z. anorg. Ch. **25**. 196—200. 26/7. Rustschuk. Chem. Lab. d. Gymnas. „Prinz Boris".) POSNER.

O. F. Tower, *Die Fällung der Sulfide von Nickel und Kobalt in einer Alkalitartratlösung, nebst einer Untersuchung über die Natur gewisser Tartrate dieser Metalle.* Zum Zwecke der Unters. der Trennungsmethode von Nickel und Kobalt in alkal. Weinsäurelsg. durch Schwefelwasserstoff wurden die isolierbaren Nickel- und Kobalttartrate untersucht. Aus der Schmelzpunkterniedrigung und der Leitfähigkeit von *Nickeltartrat*, welches durch Kochen von frisch gefälltem Nickelhydroxyd mit Weinsäurelsg. dargestellt wurde, schliefst der Vf., dafs diesem die nebenstehende Formel $C_4H_4O_6<^{Ni}_{Ni}>C_4H_4O_6$ zukommt, u. dafs es in die Ionen $\overset{++}{Ni}$ u. $Ni(\overset{--}{C_4H_4O_6})_2$ dissociiert. Bezüglich der *Nickelkaliumtartrate* ergiebt sich aus den Bestimmungen der Schmelzpunktserniedrigung, der elektrischen Leitfähigkeit und der Vergleichung der Messungen der elektromotorischen Kräfte ihrer Lösungen mit denen der Lgg. anderer Nickelsalze, dafs das erste Salz die Formel $KC_4H_4O_6NiONiO_6H_4C_4K$, und das gesättigte die Formel $K_2C_4H_2O_6Ni$ hat. Von Kobalt wird ein dem Nickelsalz ganz analoges *Kobalttartrat* erhalten, während das Kaliumdoppelsalz nicht zu existieren scheint. Das Nickelsulfid ist in der weinsauren Lsg. in kolloidalem Zustande gelöst. Der nebenher ausfallende Schwefel, durch die dunkle Lösung schwarz gefärbt, kann dem Analytiker Kobalt vortäuschen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 501—21. August. [19/6.] Cleveland. Ohio Western Reserve University.) RUFF.

V. Mainsbrecq, *Analyse von Zinn- und Weifsblechgeräten.* In Belgien ist durch Königliche Verordnung die Verwendung einer Pb-, Zn-, As-, Sb-haltigen Legierung zu Gefäfsen, welche mit Speisen in dauernde Berührung kommen, verboten, bei nur kurzer Berührung sind Zn u. Sb gestattet, Cu bis 1,5%. Die Verwendung von HNO_3 zum Lösen der Proben ist nicht ratsam. Bei Unterss. von Zinngeräten behandelt Vf. 10 g feiner Späne in einem ERLENMEYER-Kölbchen mit konz. HCl, läfst über Nacht stehen, filtriert vom ungelöst gebliebenen As, Sb und dem Hauptteil des Cu ab, löst den Rückstand in HNO_3, wobei sich event. antimonige S. bildet. As findet sich höchstens in Spuren, es würde im Filtrat als Ammonmagnesiaarseniat zu bestimmen sein. Im ersten Filtrat bestimmt man das Zinn nach LÖVENTHAL, oxydiert

mit HNO_3, neutralisiert mit NH_3, macht ganz schwach salzsauer und fällt das Zinn durch eine konz. Lsg. von Ammonnitrat. Das Filtrat enthält Pb und den Rest des Cu, welche durch H_2S gefällt und durch Rhodankalium getrennt werden, ferner Fe und Zn. Ersteres wird durch Fällung mit NH_3, letzteres als ZnS bestimmt. Sn und Cu werden in einer zweiten Probe bestimmt. 1 g wird in Königsw. gel. und das Sn nach LÖVENTHAL gefällt, im Filtrat Cu als Cyanür oder kolorimetrisch bestimmt. Weifsblech löst man in konz. HCl u. verfährt in gleicher Weise wie oben. Auf Cu ist hierbei nicht zu achten. (Rev. intern. falsific. **13**. 113—15. Juli-August. [20/3.*] Brüssel.) WOY.

Ottomar Henzold, *Eine neue Reaktion auf Gelatine und Hausenblase.* Bisher war man, beim Nachweis von Gelatine in Fruchtsäften, Gelées und Marmeladen auf nur zwei Methoden angewiesen, und zwar auf diejenige von BÖMER u. BECKMANN. Diese Methoden leiden an verschiedenen Übelständen und Unsicherheiten. Vf. verd. die Fruchtgelées, in denen er Gelatine vermutet, mit W., kocht auf, filtriert nötigenfalls die h. Lsg., versetzt einen Teil in einem Reagensglase mit Kaliumbichromat 1 : 10 im Überschufs, kocht auf, kühlt sofort wieder ab und giebt zur erkalteten Lösung 2, höchstens 3 Tropfen konz. H_2SO_4. Sämtliche von Pflanzen stammende Gallertstoffe, wie z. B. Agar-Agar, Isländisches Moos und Caragheen verhalten sich gegen diese Rk. indifferent. Gelatine giebt einen weifsen, sehr feinflockigen Nd., der sich nach einiger Zeit zusammenballt. (Z. öffent. Ch. **6**. 292—93. 11/8. [7/7.] Offenbach a. M.) WOY.

W. Schütte, *Nachweis von Wurstgift.* In einer Kreisversammlung der Apotheker Anhalts in Ballenstedt hielt BAUR einen Vortrag über den Nachweis von Wurstgift. Er behandelte 1,5 kg Wurst nach BRIEGER, erwärmte die fein geschnittene M. mit wenig HCl und W. auf dem Wasserbade, filtrierte, dampfte das Filtrat bis zur Sirupkonsistenz ein, nahm den Rückstand mit absol. A. auf u. fällte das Filtrat hiervon mit alkoh. Sublimatlsg. Der Nd. wurde durch H_2S zers., das Filtrat mit HNO_3 schwach angesäuert, mit Phosphormolybdänsäure im Überschufs versetzt, der Nd. durch Bleiacetat zers., das entbleite Filtrat zur Sirupkonsistenz eingedampft u. ihm durch absol. A. die Chlorhydrate der Ptomaine entzogen. Es gelang BAUR, hierin Neurin nachzuweisen, im Filtrat der Phosphormolybdänsäure aber Neuridin. Die Wurst enthielt aufserdem reichlich Zinn.

Vf. hält hiernach den Nachweis von Wurstgift für leicht realisierbar, wenn eine genügende Menge von Untersuchungsmaterial vorliegt. Dagegen gelang es Vf. nicht, aus 100 g Wurst das toxische Erscheinungen hervorrufende Gift nachzuweisen. In solchen Fällen dürfte wohl nur die Isolierung der hier in Betracht kommenden Fäulnisbakterien, welche vermutlich das Gift als basische Stoffwechselprodd. ausscheiden, zum Ziele führen. (Apoth.-Ztg. **15**. 452. 4/7.) WOY.

Ed. Delle, *Der Nachweis von Stärkezucker im Wein.* Das Verf. von NEUBAUER berechtigt nach PORTES u. RUYSSEN zu keiner Schlufsfolgerung, ebensowenig seine Modifikation von JAY. In vielen Fällen giebt dagegen das Verf. von TONY-GARCIN teils einen sicheren Schlufs, teils beachtenswerte Verdachtsmomente, dafs Stärkezucker im Wein vorhanden ist. In einem gut verschliefsbaren Glase schüttelt man 100 ccm Wein tüchtig mit 30 g Tierkohle und filtriert nach ca. 2 Stunden. Ein normaler ausgegorener Wein dreht alsdann im Polarimeter höchstens +13′. Dreht der mit Tierkohle behandelte Wein bei einem Gehalt von weniger als 2 g reduzierenden Zuckers im Liter vor und nach der Inversion mehr als +13′, so ist die Ggw. von Stärkezucker erwiesen. Bei gröfserem Zuckergehalt wird der Beweis unsicher. (Rev. intern. falsific. **13**. 131—32. Juli-August.) WOY.

Ed. Delle, *Quantitative Bestimmung des Saccharins in Getränken.* Sofern die

zu untersuchende Fl. frei von Salicylsäure ist, schüttelt Vf. die entalkoholte, mit Phosphorsäure angesäuerte Fl., 50—100 ccm, mit Ä. oder einem Gemisch von Ä. u. PAe. vollständig aus, dampft das Extrakt ein, führt das Saccharin durch sehr vorsichtiges Schm. mit KOH in salicylsaures Kalium über, zers. dieses durch Essigsäure, zieht die Salicylsäure mit Bzn. aus, wägt es u. hat durch Multiplikation mit 0,77 das Saccharin. Die erhaltene Salicylsäure kann auch nach Rémond kolorimetrisch durch Vergleich mit Salicylsäurelsg. bekannten Gehaltes nach Eisenchloridzusatz bestimmt werden. Man setze nur so viel Eisenchlorid zu, daſs die Salicylsäure gerade gesättigt ist. (Rev. intern. falsific. **13**. 121—22. Juli-August.) Woy.

Norman Leonard und **H. Metcalfe Smith**, *Die polarimetrische Bestimmung von Campher in campherhaltigen Ölen.* Vff. haben The Analyst **23**. 272 zwei Methoden zur Bestimmung des Camphers in campherhaltigen Ölen mitgeteilt. Die Bestimmung der D. der Fl. gab annähernde, der Gewichtsverlust nach Erhitzen genaue Werte, noch bessere jedoch giebt die Polarisation. Von den benutzten Lösungsmitteln zeigte Olivenöl im 200 mm-Rohr +0,13°, Rapsöle −0,16° u. −0,3°, Sesamöl +1,6°, Mineralöle +0,12° und +0,42°. Die spezifische Drehung des Camphers, in Olivenöl gel., war ca. +54°, somit höher als die von Landolt ermittelte, u. nähert sich der absoluten Drehkraft des Camphers +55,4°. Da je 1° Drehung im 200 mm-Rohr fast nahezu völlig 1% Campher entspricht, so kann man den Prozentgehalt mit genügender Genauigkeit direkt ablesen. (The Analyst **25**. 202—3. August. [4/4.*].) Woy.

C. Kippenberger, *Beiträge zur analytischen Chemie der Alkaloide.* III. *Einwirkung von Jod auf Akonitin und Caffeïn.* In Fortführung seiner Unterss. des Verhaltens von Alkaloiden gegen Jodlsg. (Z. anal. Ch. **35**. 10 u. 422; C. **96**. I. 515 und II. 762) hat Vf. die Einw. von Jod auf Akonitin u. Caffeïn studiert u. kommt zu folgenden Schlüssen: 1. Caffeïn und Akonitin können in wss. Fl. mit Jodjodkaliumlsg. irgend welcher Konzentration — man arbeitet am besten mit solcher von $^1/_{90}$ Normalstärke — nur dann mit Sicherheit bestimmt werden, wenn die Jodlsg. jeweilig gegen eine analoge, aus abgewogenen Mengen Caffeïn, bezw. Akonitinsalz hergestellte wss. Lsg. eingestellt ist. Bei Caffeïn ist aufserdem zu berücksichtigen, daſs im allgemeinen eine wesentliche Menge Caffeïn in Lsg. verbleibt, daſs diese Menge gel. Caffeïns aber durch Anwendung eines sehr groſsen Überschusses an Jodlsg. bis auf nahezu unwesentliche Spuren zurückgedrängt werden kann. — 2. Die Anwendung von in Jodkaliumlsg. gel. Jodsilber führt unter Benutzung eines nur geringen Überschusses an Jodlsg. bei Akonitin glatt zur B. einer Perjodidverb., welche in ihrem Jodgehalt dem der Formel $C_{34}H_{47}NO_{11}HJ \cdot J_2$ sehr nahe steht. — 3. Die titrimetrische Bestimmung von Akonitin durch Ermittelung der zur Neutralsalzbildung nötigen Säuremenge unter Anwendung von Azolithmin, Jodeosin, Hämatoxylin oder Cochenille als Indikator führt zu sichereren und genaueren Resultaten, als die titrimetrische Bestimmung mit Jodlsg. irgend welcher Zus. (Z. anal. Ch. **39**. 435—50. August.) Woy.

B. Hafner, *Zur Glycyrrhizinbestimmung in Succus liquiritiae.* (Vgl. S. 501.) Vf. hält seine Methode der Bestimmung der Glycyrrhizinsäure für die zur Zeit beste, welche die Methoden von Kremel, Dietrich, Diehl an Exaktheit übertrifft. Die in Hager's Kommentar zur 3. Auflage des deutschen Arzneibuches von Fischer und Hartwich, II. B. S. 594, empfohlene Modifikation der Kremel'schen Methode hält Vf. für eine befremdende Verschlechterung derselben. Die von E. Schmidt (Apoth.-Ztg. **15**. 216) veröffentlichten Glycyrrhizinbestimmungen einiger Handelsmarken scheinen nach den alten u. nunmehr überholten Methoden erhalten zu sein, so daſs deren Richtigkeit anzuzweifeln ist. Vf. teilt 14 Analysen von Succus liquiritiae mit, welche nach seiner Methode ausgeführt sind. Der Wassergehalt schwankte

von 10,17—17,51%, weshalb die Angabe des Prozentgehaltes, auf Trockensubstanz berechnet, wünschenswert ist. Der Glycyrrhizinsäuregehalt, so angegeben, betrug bei Sorte Salvago 9,23—9,79, Baracco 6,92, Martucci 6,04, Barone Amarelli 6,89, Solacci 6,18, Duca di Corigliano 5,92, Pignatelli 6,64, St. Franco 7,17, Usu Barracco 5,25, Theseus 7,43%. Eine mährische Sorte, „Cassano", enthielt gar keine Glycyrrhizinsäure, ist also vermutlich gar nicht aus Süfsholz bereitet. Die Resultate sind als Glycyrrhizinsäure und nicht als primäres glycyrrhizinsaures Ammon (Glycyrrhizin) angegeben, da noch unbewiesen ist, dafs in der Süfsholzwurzel, resp. im Succus, die Glycyrrhizinsäure nur in Form dieses Salzes sich vorfindet, während die Angabe als Glycyrrhizinsäure jedenfalls ganz einwandsfrei ist. (Z. Österr. Apoth.-V. **38**. 731 bis 734. 20/8. Chem.-pharmazeut. Lab. d. Allgem. österr. Apothekervereins.) Woy.

Harald Faber, *Über die Zusammensetzung dänischer Butter*. Der durchschnittliche Wassergehalt von 12 000, innerhalb der letzten 9 Jahre untersuchten dänischen Butterproben war 14%, die überwiegende Mehrzahl der Proben hatten 13—15% W., unter 12% und über 16% W. nur wenige Prozente. Die Reichert-Meissl'sche Zahl hatte mit 24,3—25,6 ihr Minimum im Oktober, ihr Maximum mit 32,6 im März. Die Einstallung im Oktober ist mit einem sprunghaften Steigen der Zahl verbunden. Bei Fütterung mit Baumwollsaatkuchen giebt die Butter öfters die Becchi'sche Rk., was namentlich im Jahre 1899, wo infolge schlechter Grasernte viel davon verfüttert wurde, beobachtet werden konnte. (The Analyst **25**. 199—201. August. [4/4.*].) Woy.

Utz, *Beiträge zur refraktometrischen Untersuchung ätherischer Öle*. Vf. hat eine grofse Zahl äth. Öle mit dem Zeiss'schen Butterrefraktometer auf ihr Brechungsvermögen untersucht und teilt die Brechungsindizes der Öle bei 25° und 40° C., die beobachteten Farbensäume als Anhalt für die Gröfse der Dispersion, die D. und die Polarisation mit. Vf. hält die Bestimmung der Refraktion für ein nicht zu unterschätzendes Hilfsmittel bei der Unters. äth. Öle auf Reinheit. Sie gestattet, einen Schlufs auf das Alter der Öle zu ziehen, auch die Menge des Terpens im Öl zu schätzen. Die Temperatur ist genau zu beachten. (Apoth.-Ztg. **15**. 441—42 und 453—55. 30/6. und 4/7.) Woy.

Technische Chemie.

C. Häussermann, *Die Elektrolyse der Alkalichloridlösungen in der industriellen Praxis*. Nach einer Besprechung der allgemeinen Gesichtspunkte für die Konstruktion und Betriebsweise der zur Salzelektrolyse bestimmten App. behandelt der Vf. zunächst die Darst. von *Hypochlorit* in dem Kellner'schen Elektrolyser. Dabei wird eine 11%ige Chlornatriumlsg. zwischen Platiniridiumelektroden in Zirkulation versetzt und gleichzeitig gekühlt. Durch eine Zentrifugalpumpe wird die Fl. angesaugt und durch einen Bleikühler geleitet, von wo sie wieder in das Bad zurückgebracht wird. Es wird durch die Kühlung die Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat und die Reduktion des Hypochlorits zu Chlorid verringert. Letzteres wird auch durch die Kleinheit der Elektroden, resp. die grofse Stromdichte erreicht. Die Spannung in jedem Bade beträgt 5 Volt, die Stromstärke 120 Ampère. Meist elektrolysiert man bis auf 1—5 g bleichendes Chlor im Liter; höher als 25 g kann man auch bei langer Dauer der Elektrolyse nicht kommen. Die Lsg. ist neutral u. sie bleicht, ebenso wie die auf chemischem Wege dargestellte Natriumhypochloritlsg. besser als Chlorkalklsg. Zur Erzeugung von 30 kg bleichendem Chlor, die etwa 100 kg Chlorkalk entsprechen, sind 500 PS-Stunden aufzuwenden.

Für die elektrolytische Darst. von *Chlorat* benützt man ebenso wie für die des Hypochlorits das System der Mittelleiter, indem Glasplatten, deren beide Seiten mit

Platiniridiumdrahtnetz überzogen u. leitend verbunden sind, zwischen die eigentlichen Pole eingehängt werden und so das Bad in eine Reihe Einzelbäder teilen. Das Optimum der Temperatur ist 60°; es wird durch den Strom selbst erreicht. Es sind zur Darst. von 1 kg Kaliumchlorat 24 PS-Stunden erforderlich. Bei Anwendung von Kaliumchromat zur Verhinderung der Reduktion des Hypochlorits an der Kathode nach E. MÜLLER (Z. f. Elektrochemie **5**. 469; C. **99**. I. 1061) dürfte es gelingen, für 1 kg mit 12 PS-Stunden auszukommen. — Für die Darst. von *Alkalihydraten* u. *Chlorgas* kommen in Betracht die Quecksilberverfahren, die Diaphragmenverfahren und das Glockenverfahren. Von den Quecksilberverfahren wird eingehend und mit Zeichnungen das Verf. von SOLVAY & Co. DRP. 104 900 beschrieben. Bei den Diaphragmenverfahren dienen Scheidewände aus Cement, die dadurch hergestellt werden, daſs man Cement statt mit reinem W. mit einer Salzlsg. unter Zusatz von Salzsäure anrührt. Es werden auch hier Beschreibungen u. Zeichnungen der besten Einrichtungen gegeben. Das Glockenverfahren beruht darauf, daſs sich die Anode innerhalb, die Kathode auſserhalb einer unten offenen in das Bad tauchenden Glocke befindet. (Vgl. EP. 16 129 des Österreichischen Vereins für chemische u. metallurgische Produktion.) Es wird dadurch verhindert, daſs die Gasentwickelung an den Elektroden die Fll. aufrührt und vermischt. Die entstehende Kalilauge schwimmt auf der schwereren Kochsalzlsg., die eine völlige Trennung von der freies Chlor enthaltenden, leichteren Anodenfl. herstellt. Um die Trennungsschicht in ihrer Lage zu erhalten, flieſst von oben in den Anodenraum kontinuierlich oder periodisch frische Kochsalzlsg., während die an der Kathode gebildete Natronlauge kontinuierlich aus dem äuſseren Raum überflieſst. Es wurden in einer gröſseren Anlage bei einem Aufwand von 600 PS in 24 Stunden 3000 kg Kalihydrat neben 2000 kg Chlor erzeugt. Die Stromausbeute beträgt beim Quecksilberverfahren etwa 90%, beim Diaphragmenverfahren 80—85%, beim Glockenverfahren 85—90% der Theorie, der Spannungsabfall in jedem Bade 4—5 Volt. Es haben alle drei Verf. etwa gleiche Aussichten. Anlagen mit weniger als 1000 PS sind kaum konkurrenzfähig. (DINGL. Pol. J. **315**. 1—8. Stuttgart. Sep. vom Vf.) BODLÄNDER.

L. Torré, *Zur Färbung des Weines.* Bei französischen Rotweinen wird vom Handel eine intensive Färbung verlangt, so daſs schwach gefärbte Weine ganz erheblich an Verkaufswert einbüſsen. Um diese starke Färbung zu erreichen, sollte der Weinbauer zunächst alles vermeiden, was die Traube in der Entw. ihres natürlichen Farbstoffes beeinträchtigt, namentlich ein zu weitgehendes und zu spätes Blatten. Angesichts der schweren Strafen, die auf Zusatz künstlicher Farbstoffe zum Wein stehen, ist angezeigt, den in den Trestern verbleibenden, vom Most kaum zu $^2/_3$ ausgenutzten natürlichen Traubenfarbstoff zu gewinnen und zur Auffärbung zu benutzen. Eine derartige Auffärbung ist einmal nicht nachweisbar, dann aber auch nicht als Verfälschung zu betrachten. Vff. bespricht die verschiedenen Verff., welche für Gewinnung des Farbstoffes aus den Trestern empfohlen sind. Den intensivsten Auszug erhält man nach dem Verf. von DEBOUNO. Nach Abzug des Mostes überläſst man die Trester 6—10 Tage sich selbst, übergieſst sie dann mit etwas Weiſswein und erhält dadurch eine Fl., welche etwa 17-mal so stark gefärbt ist, wie ein schöner Petit-Bouschet. (Rev. intern. falsific. **13**. 132—35. Juli-August.) WOY.

Hermann T. Vulte und **Harriet Winfield Gibson**, *Die Chemie von Maisöl. Bestimmung der Konstanten.* Die Verfasser haben folgende drei Sorten von Maisöl untersucht:

I. Eine 6—7 Jahre in einer verkorkten Zinnflasche aufbewahrte Handelsware.
II. Eine mit hydraulischer Presse gewonnene Ware.
III. Eine aus Maische gewonnene Ware.

Es wurden folgende Konstanten bestimmt:

	I.	II.	III.	Unlösliche Fettsäuren
$D^{15,5}$	0,9213	0,9213	0,9255	—
D^{100}	0,8711	0,8716	0,8759	0,8529
Viskosität (Wasser) 20°	10,57	9,79	—	—
Viskosität (Rüböl) 20°	70,89	70,42	—	—
Brechungsindex bei 15°	1,4766	1,4767	—	—
Brechungsindex bei 20°	—	1,4761	1,4765	—
Schmelzpunkt	—	—	—	22°
Prozente Asche	—	0,065	0,0655	—
Säurewert	2,25	3,70	20,65	—
Prozente freie Säure	1,128	1,851	10,386	—
Säuregrad	4,00	6,59	36,83	—
Jodzahl	118,62	119,74	113,27	120,98
KOETTSTORFER's Zahl	192,64	192,65	191,78	199,15
Verseifungszahl	291,22	291,21	292,55	281,72
Esterwert	190,39	188,95	171,13	—
HEHNER's Zahl	92,22	92,79	88,21	—
REICHERT's Zahl	4,2	4,3	9,9	—
KOH-Gewicht auf 100 g Öl	0,94248	0,96492	2,22156	—
KOETTSTORFER's Zahl vom acetylierten Öl	211,9	211,5	—	—
Acetylwert	11,49	11,12	—	—
Prozente Glycerol	10,35	10,545	—	—
Prozente unverseifbare M.	1,43	1,39	—	—
HEIDENREICH — H_2SO_4	Mahagoniert bis dunkelrotbraun		Mahagoni bis gelb	—
CS_2 — H_2SO_4	Goldbraun, nach 24 Stdn. violett		Gelb, nach 24 Stunden violett	—
HAUCHECORNE — HNO_3	Orangegelb		Mahagoni	—
MUSSIE — HNO_3	Mahagonirot		Dunkelrotbraun	—
BECCHI — $AgNO_3$	Dunkelbraun		Dunkelbraun	—
BRULLÉ — $AgNO_3$	Schwarz		Schwarz	—
Elaïdinversuch	Orangegelber Niederschlag, rote Flüssigkeit		Oranger Nd. dunkelrote Flüssigkeit	—
MAUMENÉ — Temperatur ansteigend	74°	75°	—	—
MAUMENÉ — spezifische Temperatur	176,2	178,6	—	—
Bromierungstemperatur	21,8°	21,9°	—	21,6°
VALENTIN's Versuch	80°	74°	65°	—
Versuch von LIVACHE — Prozente Ausbeute	5,19 in 10 Tagen	5,97 in 7 Tagen	—	—

(Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 453—67. August. [7/8.*].) RUFF.

Camille Schoen, *Notiz über Disulfitfarben.* Die mit Disulfit bereiteten Farben Alizarinblau, Cöruleïn etc.) greifen die stählernen Rakeln stark an. Dies kann verhindert werden, wenn man einen in W. l. Aldehyd oder ein Keton zusetzt. Die Farblsgg. können dann auch ohne Zers. zum Kochen erhitzt werden. Es bildet sich offenbar eine Verb. zwischen dem Disulfitfarbstoff und dem Aldehyd oder Keton. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **1900**. 152. Mai-Juni. Versiegeltes Schreiben v. 18/3. 98.)

MUHLERT.

E. Bronnert, *Anwendung der Cellulose zur Fabrikation künstlicher Seide.* Die Herstellung „künstlicher Seide“ beruht darauf, daſs man Cellulose als solche oder nach vorhergehender Veränderung durch chemische Eingriffe in Lsg. bringt, diese Lsg. aus feinen Öffnungen fadenförmig austreten läſst und gleichzeitig das Lösungsmittel entfernt, so daſs durchsichtige und glänzende Fäden zurückbleiben, von genügender Festigkeit und Elastizität, um zu Geweben von seidenartigem Glanz versponnen zu werden. Es existieren vier verschiedene Arten: 1. künstliche Seide aus Nitrocellulose; 2. Glanzstoff aus Lösungen von Cellulose in Kupferoxydammoniak; 3. Glanzstoff aus Lsgg. von Cellulose in Chlorzink; 4. Viscoidseide aus Cellulosesulfocarbonat von Cross-Bevan. 1. Erstere wird nach Chardonnet mittels einer Lsg. von Nitrocellulose in Ä.-A. fabriziert. Um dem Gewebe seine groſse Feuergefährlichkeit zu nehmen, wird nachher mit einer Na_2S-Lsg. „denitriert“. Leider verliert die künstliche Seide dadurch einen groſsen Teil ihrer Festigkeit und Elastizität. Sie besitzt Farbstoffen gegenüber mehr den Charakter der Seide, als der Baumwolle. 2. Um die Cellulose für technische Zwecke genügend l. in Kupferoxydammoniak zu machen, ist es nötig, sie durch Behandlung mit Natronlauge vorher zu hydratisieren. Um den „Glanzstoff“ färben zu können, muſs er vorher gebeizt werden, z. B. mit Tanninbrechweinstein. Der Glanz leidet dadurch nicht. 3. Für die Lsg. der Cellulose in $ZnCl_2$-Lsgg. gilt dasselbe wie unter 2. Die nach Verfahren 4. erhältliche Viscoidseide scheint bisher technich nicht hergestellt zu werden, wohl wegen der zu groſsen Kosten des Verfahrens. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **1900**. 177—97. Mai-Juni. [27/6.*].) Muhlert.

R. Heise, *Eine Methode zur vergleichsweisen Bestimmung der Lichtfärbungen von Kohlenwasserstoffflammen und elektrischen Glühlampen.* Für die Färbungsbestimmungen werden als Normallampen tadellos hergestellte elektrische Glühlampen benutzt, die annähernd bei 65 Volt 16 HE. und einen Verbrauch von $3^1/_2$ Watt pro Hefnereinheit geben. Das Licht solcher Lampen hat bei gleichem Energieverbrauch pro HE. gleiche Färbung; alle Resultate werden auf eine Urnormale von genau 16 HE. bei 3,5 Watt pro Hefnereinheit zurückgeführt. Unter Benutzung einer Normalen lassen sich weitere Vergleichslampen herstellen, indem man auf der Photometerbank ihre Färbungskonstanten bestimmt. Das letztere Verf. dient auch zur Kontrolle der zu Färbungsbestimmungen benutzten Lampen. Die Einstellung geschieht bei Verwendung eines Kontrastphotometers auf gleiche Färbung u. Helligkeit der Kontrastflächen, ersteres durch entsprechende Stromregulierung, letzteres durch Verschieben des Photometerwagens. Die Lichtstärke der zu bestimmenden Lichtquelle muſs unmittelbar vor oder nach der Färbungseinstellung gemessen werden. Von dieser ausgehend, wird die Lichtstärke der Färbungsvergleichslampe bestimmt.

Nach diesem Verf. ergaben sich folgende Färbungsgrade (F.°):

	Lichtstärke	F.°	
Elektrische Glühlampen.			
Kohlenfadenlampen Siemens & Halske für 1 HE. 3,5 Watt	16	16	Ebene d. Fadens ⊥ zur Axe der Photometerbank
Dieselbe, 3 Watt für 1 HE.	20,2	20,2	
Kohlenfadenglühlampe Siemens & Halske 3,07 Watt für 1 HE.	29,8	19,6	
Amylacetatlampe (Normallampe von Hefner-Altenbeck)	1	5,3	

	Lichtstärke	F.°	
Petroleum, Kosmosbrenner 10 lin. W & W. Verbrennung 2,98 g für 1 Stundenkerze, Water-white-Petroleum	11,6	8,0	
Desgl. mit russ. Nobelpetroleum, Verbrennung 3,12 g pro Stundenkerze	10,6	5,0	Maximale Flamme
Kaiserbrenner 20 lin. mit Water-white-Petroleum, Verbrennung 2,64 g pro Stundenkerze	30,6	14,5	
Derselbe mit russ. Petroleum, Verbrennung 2,6 g pro Stundenkerze	31,0	9,0	
Leuchtgas:			
Argandbrenner bei 21 mm Druck, Verbrennung 1,11 l. pro Stundenkerze	24,4	9,5	bei 20° gemessen
Derselbe bei 25 mm Druck, Verbrennung 1,07 l. pro Stundenkerze	29,4	8,1	
Schlitzbrenner bei 31 mm Druck, Verbrennung 2,14 l. pro Stundenkerze	9,7	26,8	
Derselbe bei 35 mm Druck, Verbrennung 2,26 l. pro Stundenkerze	10,0	29,2	
Acetylenbrenner:			
Einlochbrenner bei 41 mm Druck, Verbrennung 1,16 l. pro Stundenkerze	6,4	54,0	Desgleichen
Derselbe bei 82 mm Druck, Verbrennung 1,11 l. pro Stundenkerze	9,7	42,3	
Specksteinbrenner bei 41 mm Druck, Verbrennung 0,87 l. pro Stundenkerze	17,9	64,5	
Derselbe bei 77 mm Druck, Verbrennung 0,79 l. pro Stundenkerze	28,7	112	
Stearinkerze, Verbrennung 8,6 g für 1 Stundenkerze	1,0	6,2	
Paraffinkerze, Verbrennung 5,82 g für 1 Stundenkerze	1,1	5,3	
Wachskerze, Verbrennung 6,55 g für 1 Stundenkerze	1,1	4,4	

(Arbb. Kais. Ges.-A. **17**. 207—14.) PROSKAUER.

Neue Patente.*)

Kl. 12 e. Nr. 113 165 vom 8/6. 99. [7/8. 1900].

August Béhal, Paris, *Verfahren zur Darstellung der gemischten Anhydride der Ameisensäure mit anderen aliphatischen Säuren* (vgl. S. 313). Nach ROUSSET (Bull. Soc. Chim. Paris **13**. 330—34) sind die angeblichen gemischten Anhydride der Essigsäure und anderer organischer SS., welche AUTENRIETH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 3187; C. **88**. 92) durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf organische S. dargestellt hat, nur mechanische Gemische der einfachen Anhydride, die innerhalb weiter Grenzen sieden und auch bei der Dest. im Vakuum in ihre Bestandteile zerlegt werden. Es werden nun wahre Anhydride der *Ameisensäure* mit anderen organischen SS. erhalten, wenn man auf die Anhydride aliphatischer SS. unter Vermeidung zu hoher Tem-

*) Vgl. Seite 462 u. 510.

peratursteigerung wasserfreie Ameisensäure einwirken läßt (C. **99**. II. 181; **1900**. II. 313). Die Rk. vollzieht sich sehr rasch. Die so erhaltenen gemischten Anhydride lassen sich leicht dadurch charkterisieren, daß sie schon in der Kälte mit den tertiären Basen, wie Chinolin, Pyridin, Dimethylanilin, reichliche Mengen von Kohlenoxyd entwickeln. Auf acyklische sowie cyklische AA. oder auf mehrwertige AA. wirken diese gemischten Anhydride ein unter B. der entsprechenden Ameisensäureester. Desgleichen verbinden sie sich mit Ammoniak und dessen Substitutionsprodd.

Ameisenessigsäureanhydrid. Man vermischt gleiche Mol. wasserfreier Ameisensäure u. Essigsäureanhydrid. Durch Kühlung sorgt man dafür, daß die Temperatur nicht über 50° steigt. Der größte Teil der gebildeten Essigsäure wird durch Ausschütteln mit PAe. entfernt. Der im PAe. unl. Anteil besteht aus dem gemischten Anhydrid u. wird durch wiederholte, fraktionierte Dest. im Vakuum gereinigt. Das Ameisenessigsäureanhydrid entwickelt sehr leicht Dämpfe von äußerst stechendem Geruch. Bei Zimmertemperatur ist es fl.; Kp. unter Atmosphärendruck zwischen 105—118° unter teilweiser Zers. und unter Entw. von Kohlenoxyd. Kp_{18}. ca. 29°; l. in Bzl.

Ameisenpropionsäureanhydrid, Ameisenisovaleriansäureanhydrid und *Ameisenisobuttersäureanhydrid* werden analog wie das Ameisensäureanhydrid dargestellt; sie haben ähnliche Eigenschaften. Die gemischten Anhydride der Ameisensäure mit aliphatischen SS. sind zur Verwendung in der Industrie bestimmt, wie zur Darst. von Formylderivaten der AA., oder von Formylderivaten des Ammoniaks oder substituierten Ammoniaks.

Kl. 12 o. Nr. 113 604 vom 6/12. 98. [21/8. 1900].

Société Chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Lyon, *Verfahren zur Isolierung zweier zur Indigodarstellung verwendbarer Nitro-m-toluylaldehyde aus dem durch Nitrierung von m-Toluylaldehyd erhaltenen Öl.* Bei der Nitrierung von m-Toluylaldehyd wird ein Öl gewonnen, das gemäß Patentschrift 21 683 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 817) direkt zur Indigodarst. verwendet werden soll. Dieses Öl enthält mindestens drei *Nitrotoluylaldehyde*, von denen nur die zwei Verbb. zur Indigobildung geeignet sind, bei denen sich die Nitrogruppe in o-Stellung zur Aldehydgruppe befindet, nämlich: $C_6H_3(CH_3)^1(CHO)^2(NO_2)^3$ und $C_6H_3(CH_3)^1\cdot(CHO)^2(NO_2)^4$. Diese beiden Aldehyde werden nun aus dem durch Nitrierung von m-Toluylaldehyd erhaltenen Öl durch fraktionierte Dest. im Vakuum gewonnen. Die ersten zwei Drittel des bei 2 mm zwischen 135° und 145° übergehenden Öles werden auf 0° abgekühlt, es krystallisiert ein Nitrotoluylaldehyd, F. 64°, aus. Das letzte Drittel des Destillats giebt auf 0° abgekühlt, den in gelben Nadeln krystallisierenden Aldehyd, F. 43—44°. Die Derivate der beiden Nitrotoluylaldehyde haben folgende FF.:

	Anilid	Oximid	Phenylhydrazon	Hydrobenzamid
Aldehyd 64°	79°	134—135°	131—132°	93° C.
Aldehyd 44°	51,5°	104—105°	141—142°	140° C.

Der eine Aldehyd liefert einen grünstichigen, der andere einen rotstichigen Indigo von sehr reiner Nüance. Da die Bedingungen in beiden Fällen verschieden sind, kann mit dem Gemisch der Aldehyde, wie es gemäß DRP. 21 683 erhalten wird, nur ein unvollkommenes Ergebnis erzielt werden.

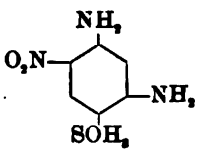
Kl. 22 a. Nr. 113 931 vom 10/11. 98. [17/4. 1900].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung violetter bis blauschwarzer substantiver Azofarbstoffe aus p-Diazobenzol-o-sulfosäure-azo-m-phenylendiamin, bezw. m-toluylendiamin.* Man erhält violette bis blauschwarze Azofarbstoffe durch Kuppelung von p-Diazobenzol-o-sulfosäure-azo-m-phenylendiamin mit 1 Mol. m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Phenol, Amidonaphtolsulfosäure S, α-Naphtylamin, α_1-α_4-Amidonaphtol, Dioxynaphtalinsulfosäure R, Amidonaphtolsulfosäure E, α_1-α_2-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure, Amidonaphtolsulfosäure R, α_4-Naphtol-β_2-sulfosäure-β_1-azo-m-phenylendiamin, Resorcin, bezw. durch Kuppelung von p-Diazobenzol-o-sulfosäure-azo-m-toluylendiamin mit 1 Mol. Phenylendiamin, Amidonaphtolsulfosäure S, α_4-Naphtol-β_2-sulfosäure-β_1-azo-m-phenylendiamin, α_4-Naphtol-β_2-sulfosäure-β_1-azo-α-naphtylamin. Die auf diese Weise erhaltenen Farb-

stoffe färben ungebeizte Baumwolle im alkal. Bade kräftig an, und die so erzielten Färbungen lassen sich durch Diazoverbb., z. B. Nitrodiazobenzol, Tetrazodiphenyl etc. entwickeln, wodurch eine Steigerung der Farbtiefe und bedeutende Steigerung der Echtheitseigenschaften erreicht wird. Von den aus Triamidoazobenzol erhaltenen Farbstoffen nach Patentschrift 72 395 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. R. 225; C. **94**. I. 488) zeichnen sich die neuen Farbstoffe durch gröfsere Waschechtheit aus.

Kl. 22 a. Nr. 113 891 vom 25/11. 99. [18/8. 1900].

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe mittels Nitro-m-phenylendiaminsulfosäure.* Die nach Patentschrift 80 973 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 674; C. **95**. II. 207) unter Verwendung von Nitro-m-phenylendiamin als Komponente erhältlichen wertvollen gelben bis gelbroten substantiven Farbstoffe sind, soweit nicht als anderweitige Komponenten sulfierte Di- und Tetrazoverbindung verwendet werden, naturgemäfs wasserunlöslich und daher praktisch nicht verwendbar, und sogar die Kombinationen mit gewissen sulfierten Diazokörpern sind noch relativ schwer löslich. Um auf alle Fälle zu wasserlöslichen Produkten zu gelangen, wird nach vorliegendem Patent die Nitro-m-phenylendiaminsulfosäure an Stelle des *Nitro-m-phenylendiamins* in Kombination mit den Diazoverbb. von Dehydrothioderivaten der Benzolreihe verwendet. Durch direktes Sulfieren des genannten m-Diamins gelingt aber die Darst. dieser Sulfosäure nicht. Man mufs vielmehr ausgehen von der durch Sulfieren von *m-Dichlorbenzol* entstehenden *m-Dichlorbenzolsulfosäure* (siehe Beilstein u. Kurbatow, Liebig's Ann. **182**. 97). Diese läfst sich durch Behandeln mit einem wasserfreien Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure in eine bisher unbekannte *Nitrodichlorbenzolsulfosäure* überführen. Zweckmäfsig geschieht die Darst. dieser Nitrosäure vom m-Dichlorbenzol aus in einer Operation ohne Abscheidung der Dichlorbenzolsulfosäure. Aus dieser Nitrosäure entsteht durch Erhitzen mit wss. Ammoniak auf 150 bis 160°, durch Austausch der beiden Chloratome gegen Amidogruppen, die gewünschte *Nitro-m-phenylendiaminsulfosäure*, der voraussichtlich die nebenstehende Formel zukommt. Die Patentschrift beschreibt die gebräuchliche Darst. der substantiven Farbstoffe unter Verwendung von Primulin und Dehydrothiotoluidinsulfosäure als sulfierte Dehydrothioderivate der Benzolreihe. Die so erhaltenen Farbstoffe bilden braunrote Pulver, sie sind schon in kaltem W. ll.; auf Zusatz von Salzsäure entstehen gelblichrote Ndd., beim Versetzen mit kons. Natronlauge liefert die wss. Lsg. der Primulinkombination einen orangefarbenen, diejenige des Dehydrothiotoluidinfarbstoffes einen bräunlichroten Nd. Der mittels Primulin hergestellte Farbstoff färbt ein kräftigeres u. rötlicheres Gelb als derjenige aus Dehydrothiotoluidinsulfosäure.



Kl. 23 a. Nr. 113 894 vom 31/1. 99. [27/8. 1900].

John Smith & Sons, lim. und **Walter Leach**, Bradford (England), *Verfahren zur Gewinnung des Fettes u. der Pottasche aus den Waschlaugen der Wollwäschereien.* Die durch Waschen der Wolle mit alkal. Seifenlsgg. erhaltenen Waschwässer werden bis auf $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ ihres Volums eingedampft, so dafs dieselben etwa ein D. 1,2 bis 1,4 besitzen und hierauf zentrifugiert, wodurch infolge der nunmehr gröfseren Differenz der spez. Gewichte von *Lanolin* und Alkalilauge (0,916 und 1,350—1,40) eine vollständige Abscheidung des ersteren aus der die Pottasche enthaltenden alkal. Seifenlsg. erreicht werden soll, während durch Zentrifugieren der nicht kons. Wollwaschwässer gemäfs Patentschrift 22 516 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1401) nicht alles in denselben enthaltene Wollfett soll entfernt werden können.

Schlufs der Redaktion: den 10. September 1900.

Namenregister.

Abba, F. 741.
Bellucci, I. 717.
Berthelot 717.
Bevad, I. 724.
Blum, L. 735.
Bogert, M. T. 728.
Böttger, W. 710.
Bouty 705.
Bronnert, E. 749.
Delle, E. 744.
Dittrich, M. 740.
Divine, R. E. 742.
Döll, E. 737.
Dony-Hénault, O. 719.
Dreyer, W. 730.
Dunbar 730.
Euler, W. 742.
Faber, H. 746.
Ferruccio, B. 736.
Formánek, E. 733.
Formánek, J. 741.
Gautier, A. 732.
Gibson, H. W. 747.
Gotthelf, A. H. 728.
Günther 730.
Hafner, B. 745.
Hall, R. W. 717.
Harker, G. 740.
Häussermann, C. 746.
Heise, R. 749.
Hellwig, K. 715.
Henzold, O. 744.
Herz, W. 709.
Hess, W. H. 742.
Hesse, W. 735.
Hinrichs, G. 707.
Iggena, G. 711.
Immerwahr, C. 706.
Jungner, E. W. 705.
Kerp, W. 710.
Kippenberger, C. 745.
Kishner, N. 725.
Kissel, I. 721.
Kowalevsky, W. von 716.
Kraus, E. H. 738.
Kreis, H. 737.
Kuntze, W. 729.
Leonard, N. 745.
Lindner, P. 729.
Luther, E. 705.
Mac Gregor, J. G. 706.
Mac Ivor, R. W. E. 742.
Maienbrecq, V. 743.
Manuelli, C. 727.
Maschke, O. (†) 739.
Mawrow, F. 743.
Masé 731.
Melikow, P. 726.
Miolati, A. 717.
Mouneyrat, A. 720.
Muschold, P. 732.
Omelianasky, V. 731.
Ost, H. 738.
Ottolenghi, D. 733.
Pélabon, H. 709.
Ramberg, L. 726.
Reinders, W. 709. 710.
Rey-Pailhade, J. de 729.
Rinne, F. 738.
Rosenheim, 713. 715.
Rössler, H. 717.
Rooseboom, H. W. B. 706.
Rubner, M. 735.
Schellhorn, B. 729.
Schoen, C. 748.
Schütte, W. 744.
Seyewetz 727.
Smith, H. M. 745.
Ssaposhnikow, A. W. 708.
Steinhäuser, S. 713. 715.
Teyxeira, G. 736.
Thierfelder 730.
Thugutt, S. J. 737.
Torré, L. 747.
Tower, O. F. 743.
Tutton, A. E. 707.
Uts 746.
Vater, H. 739.
Viola, C. 738.
Vulte, H. T. 747.
Weber, A. 734.
Weston, R. S. 742.
Weyl, T. 732.
Wilson, D. R. 705.
Winogradsky, S. 731.
Wolff, A. 731.
Zambonini, F. 739.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 17. September 1900.

12h. B. 24602. **Sauerstoff**, Verfahren zur Aktivierung von elektrolytisch gewonnenem —. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim. 19/4. 99.

12p. V. 3568. **Chinaalkaloidkohlensäureester**, Verfahren zur Darstellung von — ein- oder mehrwertiger Phenole. Vereinigte Chininfabriken, Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M.-Sachsenhausen. 27/2. 99.

22d. R. 14092. **Baumwollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung substantiver —. Dr. Chr. Rudolph, Offenbach a. M. 18/8. 1900.

22f. R. 13521. **Chromgelb**, Verfahren zur Herstellung von —. Dr. Berthold Redlich, Berlin. 20/9. 99.

22f. R. 13833. **Bleiweissersatz**, Verfahren zur Herstellung eines —. George von Reinolts, London. 28/12. 99.

22g. C. 9214. **Rostschutzmittel**, Verfahren zur Herstellung eines —. Chemische Fabrik Gross Weissandt, Ges. m. b. H., Weissand, Anhalt. 28/7. 1900.

78e. B. 25947. **Zündstreifen**, Vorrichtung zur Herstellung von —. Johannes Braune, Hermann Euen u. Otto Raschig, Neu-Weissensee. 28/11. 99.

80b. F. 12601. **Kalksandsteine**, Arbeitsverfahren bei der Herstellung von — u. dgl. Reinhard Fimmen, Norden. 31/1. 1900.

80b. N. 5040. **Filterstoff**, Verfahren zur Herstellung eines —. Dr. Hermann Nordtmeyer, Celle, Prov. Hannover. 30/1. 1900.

20. September 1900.

12c. A. 6804. **Lösungen**, Apparat zur Herstellung von —. Frederic Alfred Anderson, London. 28/11. 99.

Klasse:

12p. B. 26285. **γ-Oxycarbostyril**, Verfahren zur Darstellung des —. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 29/1. 1900.

12q. B. 28557. **1,4-Diamidoanthrachinon**, Verfahren zur Darstellung von Bromderivaten des —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 15/10. 98.

12q. B. 26645. **Azokörper**, Verfahren zur Reduktion von —; Zus. z. Anm. B. 24784. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim. 26/8. 1900.

12q. B. 26761. **p-Aminophenylglyoxylsäure**, Verfahren zur Darstellung von — und deren Derivaten; Zus. z. Anm. B. 26710. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. 10/4. 1900.

22a. A. 6143. **Disazofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden primären — aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure; Zus. z. Patent 110619. Aktien-Gesellschaft f. Anilin-Fabrikat., Berlin. 12/12. 98.

22e. E. 6781. **Indigo**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Carl Erhart, Neuwied am Rhein. 9/12. 99.

49f. A. 6815. **Stahl**, Härtemittel für —. Heinrich Arzberger, München. 4/12. 99.

53k. H. 22700. **Leguminosenmehle**, Verfahren zur Herstellung leicht verdaulicher — mittels Papains. Theodor Haller, Friedrichsdorf am Taunus. 5/9. 99.

57b. S. 11702. **Photographien**, Verfahren zur Herstellung buntfarbiger — durch Übereinanderentwickeln dreier einfarbiger Bilder. Dr. Gustav Selle, Brandenburg a. H. 19/8. 98.

85a. M. 17646. **Destillierapparat** für Flüssigkeiten, insbesondere zur Gewinnung reinen Wassers. Gg. Ib. Mürrle, Pforzheim. 27/12. 99.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

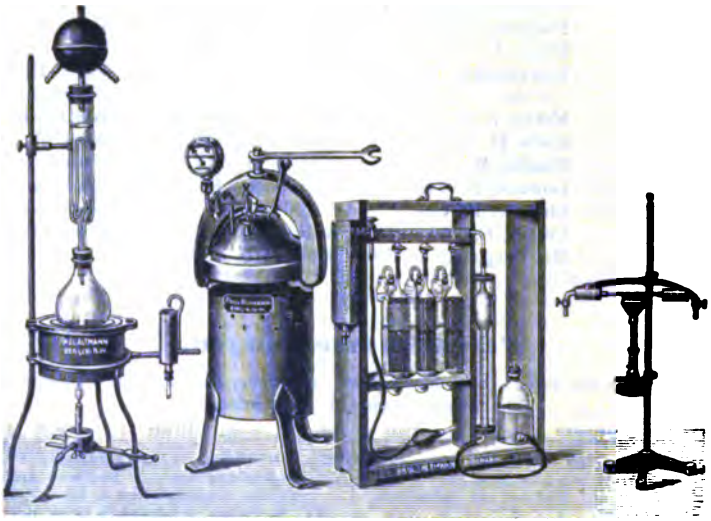
Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

4 schmiedeeiserne Kochtöpfe

2 m hoch, $1^1/_4$ m l. W., 14 mm Wandstärke, unterer Theil aus dem Ganzen, billig zu verkaufen durch **E. E. Meyer, Chemnitz.**

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

Caseïn

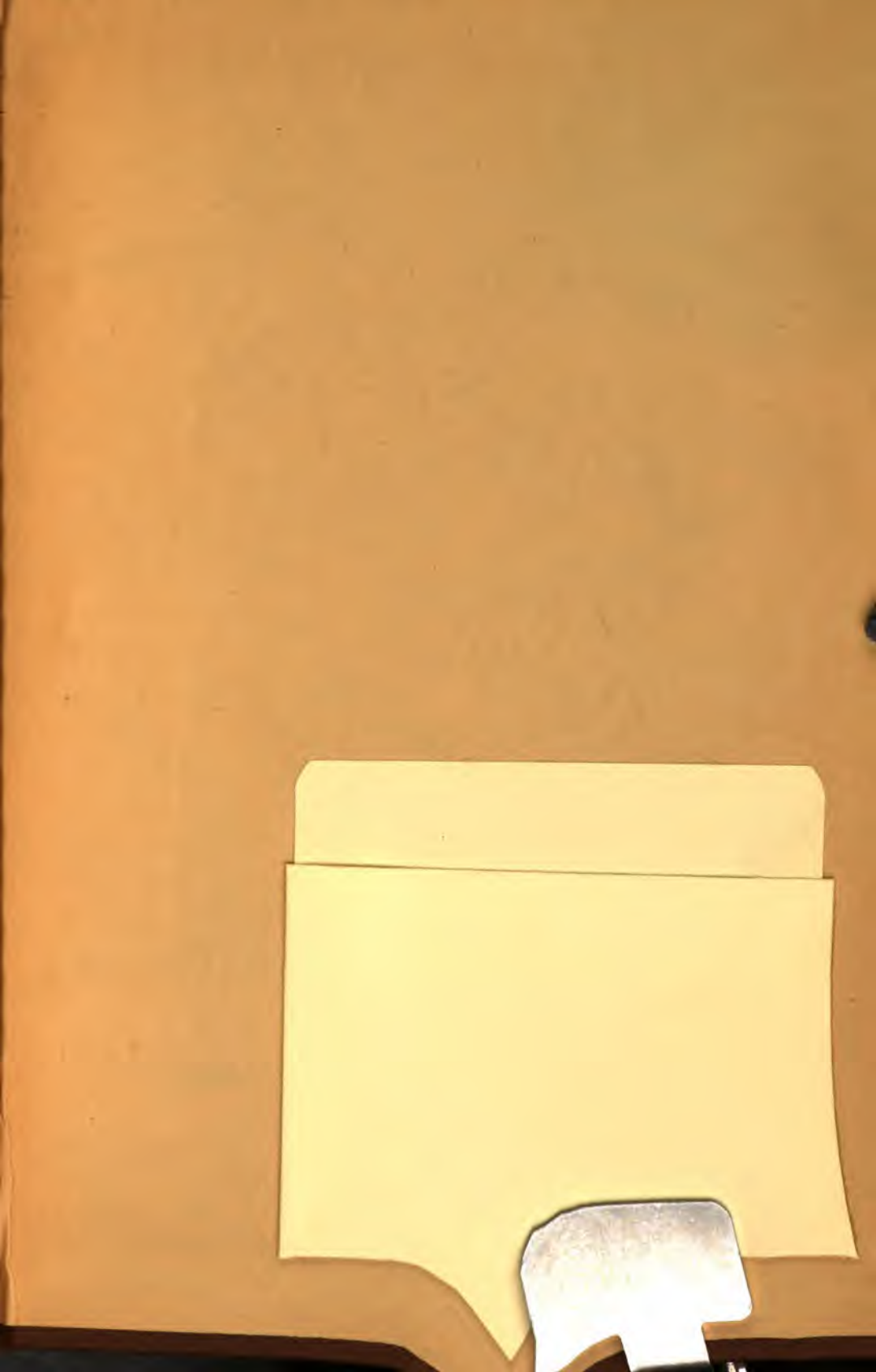
mehrere Qualitäten besonders preiswerth.

D. Müller & Co., Hamburg.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin